ADRIANA URDĂ

PROCESE CATALITICE ÎN PROTECȚIA MEDIULUI

Editura Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ADRIANA URDĂ

PROCESE CATALITICE ÎN PROTECȚIA MEDIULUI

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2005

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenţi ştiinţifici: Prof. univ. dr. Ioan SĂNDULESCU
Prof. univ. dr. Angela KRIZA

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREŞTI
COTA IV 517840

222/05

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti – 050663; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura_unibuc@yahoo.com
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucuresti
C20050858

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
URDĂ, ADRIANA

Procese catalitice în protecţia mediului / Adriana Urdă – Bucureşti: Editura Universităţii din Bucureşti, 2005

Bibliogr.
ISBN 973-575-993-4

66.097:504.06

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

Introducere 5

Cap. 1. Poluarea atmosferei 12

1.1. Generalități 12

1.2. Poluanți ai atmosferei 13

1.3. Efecte indirecte, pe termen lung, ale poluării atmosferei 20

1.3.1. Efectul de seră 20

1.3.2. Depunerile acide 25

1.3.3. Degradarea stratului de ozon din stratosferă 27

1.3.4. Formarea smogului fotochimic 30

1.4. Starea atmosferei în România 30

Cap. 2. Depoluarea fluxurilor gazoase ce conțin compuşi cu sulf 33

2.1. Îndepărtarea hidrogenului sulfurat 33

2.1.1. Procese de adsorbție 34

2.1.2. Procese de absorbție 36

2.1.3. Procese de conversie 42

2.2. Îndepărtarea dioxidului de sulf 57

2.2.1. Procese de adsorbție 58

2.2.2. Procese de absorbție 58

2.2.3. Procese de conversie 59

Cap. 3. Depoluarea fluxurilor gazoase ce conțin oxizi de azot 62

3.1. Măsuri primare 64

3.2. Măsuri secundare 68

3.2.1. Măsuri secundare umede 68

3.2.2. Măsuri secundare uscate 69

3.2.2.1. Descompunerea directă a NO_x 70

3.2.2.2. Reducerea neselectivă (necatalitică sau catalitică) 81

3.2.2.3. Reducerea catalitică selectivă cu hidrocarburi 89

3.2.2.4. Reducerea selectivă cu compuşi ai azotului 97

3.2.2.5. Stocarea oxizilor de azot prin adsorbție 109

Cap. 4. Depoluarea fluxurilor gazoase ce conțin compuşi organici volatili 111

4.1. Sisteme de ardere 111

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.1. Incineratoare termice 112
4.1.2. Incineratoare catalitice 113
4.1.3. Facle 123
4.1.4. Boilere (încălzitoare de proces) 123
4.2. Sisteme de recuperare 123
4.2.1. Adsorbere cu cărbune activ 123
4.2.2. Absorbere 124
4.2.3. Condensatoare 125
Cap. 5. Depoluarea gazelor de postcombustie de la automobile 126
5.1. Catalizatori pentru motoare Otto 127
5.1.1. Rolul catalizatorului 127
5.1.2. Particularităţile catalizei de postcombustie 128
5.1.3. Dificultăţi în realizarea convertorului catalitic 128
5.1.4. Parametrii care determină modificarea compoziţiei gazelor de combustie de la motoarele automobilelor 129
5.1.5. Realizarea practică a catalizatorului cu trei căi 132
5.1.6. Reacţii catalizate de catalizatorul cu trei căi 141
5.1.7. Modul de funcţionare a ansamblului 143
5.1.8. Utilizarea combustibililor alternativi 145
5.1.9. Dezactivarea catalizatorului cu trei căi 147
5.2. Catalizatori pentru motoare cu ardere săracă 150
5.3. Sisteme catalitice pentru motoare diesel 150
Cap. 6. Poluarea apelor 153
Cap. 7. Degradarea şi poluarea solului 159
Cap. 8. Poluarea radioactivă 163
Bibliografie 167

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Introducere

De la apariţia omului pe Pamânt şi până în prezent au avut loc schimbări importante în înfăţişarea scoarţei terestre, iar acest lucru s-a întâmplat mai ales din cauze care nu sunt naturale. Aceste schimbări s-au succedat într-un ritm care este tot mai accelerat şi cu o intensitate tot mai mare pe măsură ce a crescut posibilitatea omului de a influenţa mediul. Din păcate, relaţiile omului cu natura nu au fost din cele mai cordiale ci, dimpotrivă, începând cu un anumit moment al dezvoltării sale, ele au devenit antagonice. Omul nu a înţeles decât foarte târziu, sau prea târziu, că locul său în natură este limitat, că el nu este stăpânul planetei ci doar locuitorul ei şi că, având în vedere poziţia dominantă pe care o ocupă în piramida trofică, problemele sale pot avea consecinţe grave pentru mediul său de viaţă. Tocmai această neînţelegere stă la baza actualei crize ambientale pe care o parcurgem, criză care, prin dimensiunile, intensitatea şi diversitatea formelor de manifestare, poate fi considerată a întregii biosfere.

Mediul ambiant reprezintă ansamblul, la un moment dat, al factorilor naturali (fizici, chimici, biologici) şi sociali (creaţi prin activităţi umane) care, în strânsă interacţiune, influenţează echilibrul ecologic şi determină condiţii de viaţă pentru om şi condiţii pentru dezvoltarea economico-socială a societăţii.

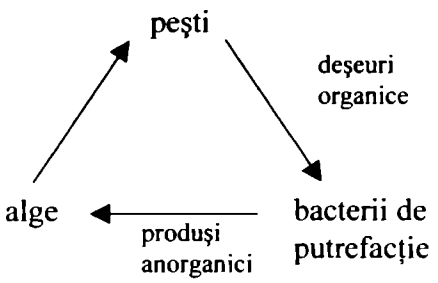
Echilibrul ecologic este raportul relativ stabil creat în timp îndelungat între diferite specii de plante, animale, microorganisme şi interacţiunea acestora cu mediul în care trăiesc. Alterarea calităţilor factorilor de mediu ca urmare a influenţei directe sau indirecte a activităţilor umane sau a factorilor naturali, respectiv poluarea mediului prin schimbarea în sens negativ a caracteristicilor acestuia şi prin care este afectată calitatea vieţii, se manifestă prin dezechilibre ecologice.

Sistemele naturale transformă energia solară în materie vie şi produc modificări prin recircularea materialelor în procese geologice, biologice, oceanice şi atmosferice. Activităţile umane, pe de altă parte, transformă materialele şi energia în produse şi servicii care sunt necesare omului. În comparaţie cu procesele naturale, tranformările materialelor şi energiei produse de om au fost relativ mici de-a lungul celei mai mari părţi din istoria umanităţii. În prezent, însă, ele au o influenţă fără precedent: consumul şi transformările produse de om ating aproximativ 40 % din cele realizate de ecosistemele terestre. Prin activităţi umane se fixează aproape tot atât azot şi sulf în mediu ca şi prin activităţi naturale; se modifică ciclul carbonului prin eliberarea unor cantităţi mari de CO_2 în atmosferă din arderea combustibililor fosili; emisiile de metale (cum sunt plumbul,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cadmiul, zincul, mercurul, nichelul etc.) le depăşesc pe cele naturale de aproximativ 2-20 de ori. Magnitudinea modificărilor induse la scară planetară este evidentă şi din schimbările în peisaj: din secolul XVIII planeta a pierdut aproximativ 6 milioane km^2 de pădure – o zonă mai întinsă decât Europa. În plus, s-a intensificat degradarea pe arii întinse a solurilor prin păşunare, despădurire, exploatare agricolă şi industrială improprie, astfel încât în multe zone funcţia biotică a solului este împiedicată.

Natura se bazează pe anumite legi generale, pe care însă omul le ignoră. Una dintre aceste legi, caracteristică tuturor sistemelor naturale, este că fiecare parte componentă a unui ecosistem este legată de toate celelalte părţi. Sistemele ecologice funcţionează după reguli de stabilizare de tip cibernetic. Să luăm, de exemplu, sistemul existent în apa dulce: ciclul peşti – deşeuri organice – bacterii de putrefacţie – produşi anorganici – alge – peşti. Să presupunem că, datorită unei veri foarte călduroase, algele se dezvoltă rapid. Acest lucru duce la epuizarea rezervei de hrană anorganică, astfel încât două verigi ale lanţului se dezechilibrează, dar în sensuri opuse. Dar excesul de alge permite peştilor să le folosească mai uşor ca hrană, ceea ce duce la scăderea populaţiei de alge, la înmulţirea deşeurilor organice şi la creşterea cantităţii de hrană pentru alge prin descompunerea acestor deşeuri. În consecinţă, nivelurile algelor şi hranei tind să revină la poziţia lor iniţială de echilibru.



În sistemele de acest tip echilibrul se menţine printr-un control flexibil. Dar într-un asemenea sistem fluctuant există întotdeauna pericolul prăbuşirii întregii structuri atunci când o oscilaţie deviază atât de mult de la starea de echilibru încât nu mai poate fi compensată. Acest lucru se întâmplă la prăbuşirea ecologică ce însoţeşte aşa-numitul proces de „eutrofizare" a lacurilor.

O altă caracteristică a ecosistemelor este aceea că nimic nu se pierde. Este doar o altă formulare a legii fundamentale care spune că materia este indestructibilă. În natură nu există „deşeuri". În toate sistemele naturale, ceea ce excretă un organism este folosit de un altul ca hrană. De exemplu, animalele degajă CO_2 ca deşeu respirator; acest gaz este, însă, o substanţă nutritivă de bază pentru plantele verzi.

Să luăm, de exemplu, cazul unui articol gospodăresc ce conţine mercur şi care, după utilizarea sa, se aruncă. Din lada de gunoi este dus la crematoriu (în ţările care utilizează acest sistem), unde mercurul se evaporă, vaporii de mercur fiind degajaţi în atmosferă. Ei reajung la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

suprafaţa solului sub formă de ploaie sau zăpadă. Dacă, însă, ajung într-un lac, mercurul condensează şi ajunge pe fundul lacului. Aici acţionează asupra lui bacteriile, care îl transformă în metilmercur. Acesta este solubil şi poate fi ingerat de peşti, care însă nu îl metabolizează. Mercurul se acumulează în organele şi carnea peştilor, de unde ajung în organismul uman, unde este dăunător. Este ceea ce s-a întâmplat în cazul golfului Minamata din Japonia, unde o comunitate întreagă de pescari japonezi a fost lovită de o boală misterioasă, care provoca adulţilor boli cerebrale, adesea mortale, iar noii născuţi aveau malformaţii din cele mai diverse. Cauza au constituit-o deversările de clorură de mercur de la o uzină de materiale plastice.

Tipurile de substanţe chimice existente în corpul vieţuitoarelor sunt mult mai restrânse decât cele posibile. De exemplu, celulele vii sintetizează acizi graşi cu număr par de atomi de carbon, dar nu şi cu număr impar. În mod similar, compuşii organici care conţin atomi de azot şi atomi de oxigen legaţi împreună sunt foarte rari în corpul fiinţelor vii. Într-adevăr, aceste substanţe sunt toxice şi adesea cancerigene. O trăsătură izbitoare a chimiei sistemelor vii o constituie faptul că pentru fiecare substanţă organică produsă de o fiinţă vie există o enzimă capabilă să descompună acea substanţă. Nici o substanţă organică nu este sintetizată decât dacă există posibilităţi pentru descompunerea ei; în acest fel se asigură reciclarea. Atunci când omul creează o substanţă sintetică nouă, a cărei structură moleculară se abate mult de la tipurile existente în natură, probabil nu se va găsi nici o enzimă pentru a o degrada, iar materialul va tinde să se acumuleze. Este exact ceea ce s-a întâmplat cu detergenţii, insecticidele şi erbicidele. Insecticidele, cum este DDT, şi unele produse chimice sau produsele lor de degradare (ftalaţi, bisfenol, alchilfenoli etc.) imită prin structura lor hormonul steroid feminin care controlează multe aspecte ale dezvoltării organismului feminin. Aceste produse au fost denumite estrogene (după hormonul estradiol) şi măresc riscul de cancer atât la femei cât şi la bărbaţi. Cele mai multe din aceste produse chimice sunt utilizate într-un domeniu larg de bunuri de larg consum de peste 50 de ani. Ftalaţii sunt utilizaţi ca plastifianţi în foliile de plastic pentru produse alimentare şi la echipamentele de procesare a alimentelor. Ftalaţii sunt solubili în grăsime şi se acumulează în margarină, brânză etc. Bisfenolul A se utilizează la obţinerea lacurilor pentru acoperirea conductelor metalice de apă şi a conservelor; lichidul din conservele de mazăre s-a dovedit a fi estrogenic. Alchilfenolii etoxilaţi sunt utilizaţi în detergenţi. Unele ţări au interzis utilizarea lor în detergenţii casnici deoarece nu sunt biodegradabili, dar industria încă îi utilizeazăîn unele ţări, deşi ar putea fi înlocuiţi foarte uşor cu alcoolii etoxilaţi, care nu prezintă aceleaşi dezavantaje.

Interacţiile dintre om şi mediu pot fi cel mai bine înţelese luând în considerare ciclurile naturale. În termeni generali, mediul poate fi considerat ca un sistem de rezervoare legate între ele. Fiecare element important pentru ecosisteme formează un ciclu sau o buclă pe măsură ce este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

încorporat în celulele vii ale organismelor, iar apoi eliberat când organismele mor şi sunt descompuse. În absenţa unor schimbări majore, există un relativ echilibru între eliberarea şi captarea lor, cel puţin la o scară destul de mică de timp (mai puţin de un mileniu, de exemplu). În perioada scursă de la revoluţia industrială, activităţile umane au cunoscut creşteri atât de importante încât au apărut modificări semnificative în aceste echilibre. Anumiţi indicatori privind starea unor cicluri, cum ar fi concentraţiile atmosferice de dioxid de carbon, monoxid de carbon şi metan pentru ciclul carbonului, au suferit variaţii mult în afara distribuţiilor recente. Similar, schimbările din ciclurile azotului şi sulfului sunt reflectate de ceea ce numim „ploile acide". Calitatea apelor în cele mai multe râuri şi estuare este modificată de prezenţa fosfaţilor din activităţi agricole, urbane sau industriale.

În *ciclul carbonului*, sursa principală pentru creşterea concentraţiei de dioxid de carbon în atmosferă este arderea combustibililor fosili. Procesele din biosferă care contribuie la captare sunt datorate regenerării pădurilor şi fertilizării, dar acestea nu sunt încă cuantificate corespunzător.

Ciclul azotului a fost modificat pe patru căi principale:

- mai mult de jumătate din influenţa umană în procesele de fixare a azotului este datorată agriculturii şi producerii fertilizanţilor;
- agricultura industrială a mărit viteza de descompunere a materiei organice din sol şi astfel a intensificat eliberarea azotului în atmosferă;
- arderea combustibililor fosili şi a biomasei în procese antropogene contribuie în proporţie de 50-80 % la fluxul de oxizi de azot eliberaţi în atmosferă, având un impact important în chimia atmosferei şi în acidifierea precipitaţiilor la latitudini medii în emisfera nordică;
- concentrarea populaţiei umane în zonele litorale şi descărcarea reziduurilor în ape în aceste zone au efecte importante asupra ecosistemelor acvatice din aceste zone de coastă.

Fosforul este esenţial pentru creşterea ecosistemelor terestre dar, spre deosebire de carbon, se găseşte în cantităţi mici în organisme. Faptul că este relativ insolubil îi limitează disponibilitatea pentru organismele din sol, râuri şi oceane, găsindu-se mai ales în depozite sedimentare. Deoarece nu este volatil, fosforul joacă un rol scăzut în chimia atmosferică. În lipsa activităţilor umane, aceste caracteristici îi limitează implicarea în ciclurile biogeochimice globale. Totuşi, activităţile umane au modificat disponibilitatea fosforului, de exemplu prin utilizarea lui ca fertilizant.

Sulful joacă un rol vital în menţinerea sistemelor biologice, deoarece este un compus nutritiv esenţial pentru toate organismele. Cunoştinţele actuale despre ciclul global al sulfului sunt limitate, dar se crede că cea mai mare parte a gazelor cu sulf în formă redusă sunt rezultatul activităţilor naturale. În plus, mecanismele şi vitezele proceselor naturale care transformă aceste gaze în dioxid de sulf nu sunt bine cunoscute. Spre deosebire de contribuţiile antropogene la ciclurile globale ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

carbonului, azotului şi fosforului, care sunt relativ minore faţă de contribuţile naturale, emisiile antropogene de sulf se crede că sunt cel puţin comparabile cu cele naturale.

Principalii factori perturbatori ai mediului ambiant pot fi clasificaţi astfel:

- factori naturali: erupţii vulcanice, erupţii solare, cutremure catastrofale, incendii (în zone calde şi perioade secetoase);

- factori antropici: creşterea demografică, dezvoltarea agriculturii, dezvoltarea industriei, tendinţa de a exploata fără restricţii rezervele minerale şi combustibilii fosili.

Mărimea relativă a proceselor naturale şi umane s-a modificat enorm în diferitele etape ale dezvoltării umane. Natura şi mărimea schimbărilor de mediu poate fi înţeleasă dacă se compară tendinţele demografice şi economice contemporane. În ultimii 100 de ani populaţia planetei a crescut de mai mult de cinci ori, economia mondială a crescut de peste 20 de ori, consumul combustibililor fosili de 30 de ori, iar producţia industrială de mai mult de 50 de ori. Interacţiunile dintre om şi biosferă au avut iniţial un impact local şi limitat; la ora actuală, însă, ele conduc la modificări profunde, care tind să aibă caracter global. Astăzi, umanitatea este principala forţă care influenţează ecosistemele.

Creşterea demografică a avut loc mai ales in decursul secolului XX:

Anul	**Populaţia** (miliarde lucuitori)
1900	1,15
1950	2,52
1970	3,70
1990	5,29
2000	6,25

Principala problemă pe care o ridică şi în prezent creşterea demografică accentuată o constituie necesitatea asigurării hranei (ceea ce a dat un impuls agriculturii), la care se adaugă problemele majore ale marilor aglomerări urbane (asigurarea cu apă şi resurse energetice, anihilarea reziduurilor şi deşeurilor menajere etc.).

Dezvoltarea agriculturii de-a lungul timpului a fost posibilă prin cultivarea unor suprafeţe cât mai extinse de teren din zonele cu climat favorabil. Aceste suprafeţe s-au obţinut în mare măsură prin defrişări masive, iar la obţinerea de producţii cât mai mari şi-au dat concursul irigaţiile, mecanizarea şi folosirea îngrăşămintelor chimice şi antidăunătorilor – acţiuni umane artificiale în scop benefic, dar cu impact imprevizibil asupra mediului ambiant. Prin utilizarea îngrăşămintelor chimice şi antidăunătorilor se distruge echilibrul fizico-chimic al solului, ceea ce duce la degradarea acestuia. Ca urmare a chimizării exagerate, viaţa microbiană din sol dispare şi singura modalitate de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a menţine fertilitatea acestor soluri este aplicarea în continuare a îngrăşămintelor chimice, în cantităţi din ce în ce mai mari.

Ca o consecinţă directă a extinderii zonelor locuite de om şi, mai ales, datorită extinderii zonelor cultivate în agricultură, a apărut fenomenul despăduririlor masive, iar despăduririi i-a urmat deşertificarea şi distrugerea solului prin eroziune. Evident, la deşertificare nu se ajunge în toate cazurile, ci mai ales în zonele calde ale globului. Aici, din cauza climatului secetos, echilibrul ecologic este fragil şi succesiunea este: pădure – vegetaţie ierboasă (savană, stepă) – teren agricol – eroziune (sau savană cu arbuşti) – deşert. Prin dispariţia pădurilor ariditatea climatului se accentuează, zona respectivă căpătând aspect de semideşert potenţial. Din cauza uscăciunii excesive, reîmpăduririle sunt greu posibile; încercările de a bara înaintarea deşerturilor au dat greş, cu excepţia unor porţiuni de teren de la limita sahariană nordică, unde se mai simte influenţa Mediteranei.

Dezvoltarea industriei a însemnat un impact deosebit asupra naturii, în primul rând prin consumarea rezervelor de materii prime şi energie, majoritatea neregenerabile, şi în al doilea rând prin obţinerea de produse al căror impact asupra mediului a fost necunoscut iniţial (freoni, mase plastice etc.) şi de deşeuri fără utilizare, care nu sunt degradate în natură şi se acumulează. Pentru ca mediul înconjurător să poată rezista pe termen lung, nivelul şi viteza de scădere a resurselor naturale trebuie să fie mai mici decât nivelul şi viteza lor de regenerare, iar emisiile poluante mai mici decât capacitatea de absorbţie a sistemelor naturale. Tehnologiile moderne sunt de multe ori poluante, iar dezvoltarea unor tehnologii nepoluante necesită investiţii costisitoare şi o legislaţie de mediu aplicată cu strictețe.

Nivelul poluanţilor în aer depinde, în mod evident, de tipul de industrie, de nivelul tehnologic al proceselor folosite, de tehnologia de prevenire a emisiilor periculoase şi, nu în ultimul rând, de înălţimea coşurilor de evacuare. Depinzând de această înălţime şi de direcţia vântului, aria poluată se află de obicei la câţiva km depărtare de sursă. Dioxidul de sulf, particulele în suspensie şi metalele grele sunt cei mai des întâlniţi poluanţi industriali, iar principalele surse de poluare sunt industria şi procesele de ardere (în ţări precum cele din Europa Centrală şi de Est) şi transporturile (mai ales în tările dezvoltate). Poluanţii emişi în atmosferă sunt deseori transportaţi pe distanţe foarte mari, afectând caliatea aerului şi depunerile de poluanţi în ţările vecine.

La ora actuală este mult discutată aşa-numita „chimie verde", termen care desemnează atât procesele chimice prin care, pe lângă produsul dorit, nu se produc deşeuri dăunătoare pentru mediu, cât şi căile alternative de sinteză chimică prin care este evitată poluarea mediului. În practică, chimia verde elimină utilizarea sau generarea de substanţe periculoase în proiectarea, fabricarea şi utilizarea substanţelor chimice. Doi factori utili în măsurarea impactului proceselor chimice asupra

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mediului sunt factorul E şi utilizarea atomilor. Factorul E este definit ca raportul de masă dintre deşeuri şi produsul dorit, iar utilizarea atomilor este calculată prin împărţirea masei molare a produsului dorit la suma maselor molare ale tuturor substanţelor rezultate din ecuaţia stoechiometrică. De exemplu, procesele care utilizează acizi şi baze ce necesită neutralizare, sau cele în care sunt implicaţi reactivi redox stoechiometrici reprezintă surse majore de producere a deşeurilor sub formă de săruri şi metale grele şi au valori ridicate pentru factorul E şi utilizare scăzută a atomilor. Eliminarea unor astfel de deşeuri reprezintă scopul principal al proceselor din chimia verde; cel de-al doilea este reducerea utilizării unor produse chimice periculoase, cum sunt fosgenul, dimetilsulfatul, peracizii, azida de sodiu, halogenii, HF etc. Calea pentru atingerea acestor scopuri este, de multe ori, înlocuirea proceselor chimice stoechiometrice cu procese catalitice selective, care deseori permit reducerea sau chiar eliminarea produselor secundare şi a deşeurilor, micşorând astfel factorii E şi îmbunătăţind utilizările atomilor în aceste procese. Cataliza poate conduce, de asemenea, la reducerea numărului de etape şi la utilizarea unor condiţii de prelucrare mai blânde. În plus, pentru a descrie un proces chimic există multe alte lucruri care trebuie luate în considerare, pe lângă ecuaţiile chimice utilizate pentru descrierea procesului. Atunci când sunt vizate scheme alternative de prelucrare, trebuie avute în vedere nu numai etapele chimice esenţiale, ci toate costurile adiţionale necesare pentru operarea procesului, dintre care costurile energetice sunt esenţiale. Costuri ridicate ale energiei utilizate înseamnă şi cantităţi mari de poluanţi, ce sunt emişi în atmosferă la producerea acestei energii, iar aceştia trebuie luaţi în considerare pentru a avea o imagine de ansamblu asupra impactului procesului asupra mediului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cap. 1.

Poluarea atmosferei

1.1. Generalităţi

Atmosfera terestră reprezintă stratul de aer care înconjoară planeta, fără o limită superioară precisă, care constituie o componentă fundamentală pentru viaţa pe Pământ. În acest strat aerul ocupă circa 96% din volum, restul de 4% revenind apei în stare de vapori. Atmosfera este caracterizată de lipsa omogenităţii atât din punct de vedere al caracteristicilor fizice, cât şi al celor chimice.

Atmosfera constă din câteva zone, care se extind pe verticală dinspre suprafaţa Pământului spre spatiul exterior: troposfera (0-15 km), stratosfera (15-50 km), mezosfera (50-85 km), termosfera (85-500 km) şi exosfera (peste 500 km). Zona care influenţează vremea şi clima, şi în care sunt emişi şi dispersaţi cei mai mulţi dintre poluanţi, este troposfera. Următorul strat, stratosfera, este relativ izolat de troposferă deoarece transferul vertical dintre aceste două zone este foarte lent. În stratosferă se găseşte stratul de ozon (la o înălţime de 20-40 km), care protejează Pământul de radiaţia ultravioletă provenită de la Soare.

Poluarea atmosferei este definită ca prezenţa unor substanţe străine acesteia în concentraţii suficient de ridicate pentru a produce efecte nedorite asupra organismelor vii sau asupra materialelor, sau variaţia semnificativă a proprietăţilor atmosferei prin care se modifică echilibrul natural al ecosistemelor.

Datorită volumului uriaş (estimat la 40-50 km^3) şi faptului că este sistemul ecologic cel mai uniform răspândit, s-a crezut că în atmosferă pot fi eliminate orice fel de substanţe şi în orice cantitate, fără ca aceasta să îşi modifice compoziţia în mod sensibil. Totuşi, măsurătorile făcute în ultimii 30-40 de ani au dovedit că această idee este eronată şi incompletă, din mai multe motive:

- pentru poluanţi nu este disponibilă întreaga troposferă, majoritatea emisiilor apărând aproape de suprafaţa Pământului, în aşa numitul „strat de amestecare". Acesta este in general turbulent, variind în înălţime, în funcţie de condiţiile meteorologice, de la câteva sute de metri la aproximativ 2 km. Atunci când stratul de amestecare corespunde unei inversii de temperatură (atunci când viteza vântului este mică, iar temperatura aerului la suprafaţa solului este mai scăzută decât cea a straturilor superioare), poluanţii se pot acumula local în concentraţii ridicate, formând „smog". Dacă există condiţii bune de dispersare, poluanţii eliberaţi în acest strat sunt dispersaţi eficient într-un volum mai mare de aer în doar câteva ore, inclusiv prin transferul într-o oarecare măsură în straturi mai înalte ale troposferei. Astfel, într-o oră poluantul poate străbate câţiva

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

kilometri pe direcţie orizontală, într-o zi câteva sute de kilometri, iar în 6 - 12 luni se poate răspândi la scara întregii planete;

- poluanţii emişi suferă modificări în atmosferă: sunt dispersaţi, se amestecă sunt transportaţi şi suferă reacţii chimice sau transformări fizice;

- compuşii rămân în atmosferă perioade diferite de timp (denumite „timp de rezidenţă"). Aceste perioade sunt determinate de procesele de depunere şi de transformările chimice pe care la suferă. Dacă timpul de rezidenţă în atmosferă este de ordinul a 30 de zile, amestecarea pe verticală se poate extinde la întreaga troposferă, iar dispersia la întreaga emisferă va fi importantă. Numai dacă timpul de rezidenţă este considerabil mai mare, 6 – 12 luni, va avea loc schimbul între emisfera nordică şi cea sudică; iar schimbul dintre troposferă şi stratosferă devine important doar la timpi de rezidenţă mai mari de 12 luni.

Aşa cum am arătat, poluarea atmosferei se datorează unor *surse naturale* (erupţii vulcanice, fenomene de putrefacţie etc.) sau *antropogene*, rezultate in urma activităţilor umane. Dintre sursele antropogene, pe primul loc se situează transportul auto, urmat de sectorul energetic, industrie (chimică, metalurgică etc.) şi alte activităţi (incinerarea reziduurilor etc.).

1.2. Poluanţi ai atmosferei

Clasificarea poluanţilor atmosferici se face în funcţie de starea lor de agregare şi de efectul provocat. În funcţie de starea de agregare ei pot fi:

- poluanţi gazoşi: CO_2 (peste o anumită limită), CO, SO_2, oxizii de azot, H_2S, Cl_2, NH_3, O_3, hidrocarburile în stare gazoasă etc.;
- poluanţi lichizi: hidrocarburile şi solvenţii organici sub formă de ceaţă sau vaporizaţi;
- poluanţi solizi: praf, diverse pulberi, etc.

Prin trecerea în particule fin divizate şi dispersarea în aer, substanţa lichidă sau solidă suferă două modificări esenţiale:

- suprafaţa şi volumul ocupat cresc de câteva ori, ceea ce determină modificări în comportare faţă de substanţa în stare normală (lichidă sau solidă) şi anume intensificarea activităţii chimice şi frânarea sedimentării sub acţiunea gravitaţiei;
- ca rezultat, particulele cele mai fine, dispersate în aer, devin parte integrantă a aerului, capătă o stabilitate considerabilă şi pot persista timp îndelungat, determinând creşterea gradului de poluare.

După ce a fost emis în atmosferă, soarta unui anumit poluant depinde de stabilitatea atmosferei (care determină concentraţia speciei respective) şi de stabilitatea poluantului în atmosferă (care determină persistenţa substanţei). *Stabilitatea poluantului* depinde de prezenţa sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

absența norilor, ceței sau precipitațiilor, solubilitatea poluantului în apă și reactivitatea față de alți componenți ai atmosferei (care depinde de temperatură), stabilitatea poluantului în prezența luminii solare și viteza de depunere a poluantului. *Persistența poluanților* este diferită în funcție de natura lor: CO_2 – 120 ani (durata de viață combinată pentru atmosferă, biosferă și stratul superior al oceanelor); CO – 100 zile; SO_2 – 12 ore-3 zile; oxizi de azot- 12 ore-3 zile; metan – 7-10 ani; CFC (cloro-fluorocarburi) – 65-150 ani (estimare). Persistența scăzută a unor specii ca SO_2 și oxizii de azot face ca impactul major al acestor poluanți primari să se producă în mod obișnuit în apropierea surselor de emisie. Durata mare de viață în atmosferă a gazelor de seră (CO_2, metan, CFC ș.a.) duce la acumularea acestora și distribuția relativ omogenă în atmosfera întregului glob terestru. Oxidul nitros (N_2O) și CFC sunt inerte în troposferă și sunt distruse doar în stratosferă de radiația solară ultravioletă. Produsele de fotoliză ale CFC sunt reactanții responsabili de subțirea stratului de ozon.

Influența reciprocă se datorează în mare măsură reactivității chimice a substanțelor poluante care, în special în prezența oxigenului atmosferic și a radiațiilor UV, participă la reacții fotochimice.

Poluanții care sunt emiși direct în atmosferă sunt denumiți *poluanți primari*; cei care se formează în atmosferă ca rezultat al unor reacții sunt numiți *poluanți secundari*. Reactanții care suferă diverse transformări sunt denumiți *precursori*. Un exemplu de poluant secundar este ozonul generat în troposferă, iar precursorii săi sunt compușii organici volatili și oxizii de azot.

Datorită reacțiilor complexe care pot avea loc între diferiții componenți ai aerului, reacții influențate de temperatură, umiditate, intensitatea luminii etc., riscurile pe care le prezintă poluarea pentru sănătate sunt foarte greu de evaluat. De exemplu, benzpirenul provoacă deseori cancer pulmonar dar, deși o concentrație scăzută de benzpiren poate să nu provoace de la sine cancer, boala are șanse mai mari să se declanșeze dacă concomitent sunt prezente în organism infecții. La rândul ei, incidența infecțiilor poate spori datorită prezenței în aer a unor poluanți ca oxizii de azot, SO_2 sau praful.

Trei evenimente meteorologice rare au arătat clar că poluanții atmosferici pot fi periculoși pentru sănătatea umană, producând chiar moartea la concentrații suficient de mari. Primul dintre acestea, o inversiune termică ce a durat o săptămână în valea Meuse din Belgia în 1930, a dus la moartea a 60 de persoane și probleme respiratorii pentru mulți alții. În 1948 condiții similare in Donora, Pennsylvania, au avut ca rezultat 7000 de îmbolnăviri și 20 de decese, iar în 1952, 4000 de decese au fost atribuite unui „smog ucigaș" la Londra, în Marea Britanie. În acest din urmă caz, autoritățile britanice au luat măsura înlocuirii încălzirii cu cărbuni, în proporție de 50 % in Anglia și 75 % la Londra. Costul înlocuirii cărbunelui drept combustibil a fost suportat doar parțial de cetățeni, iar în timp au fost realizate economii importante prin lipsa îmbolnăvirilor, datorită atmosferei mai curate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece o mare parte din populaţia globului (peste 70 %) trăieşte în zone urbane, calitatea aerului în aceste zone este o problemă de maximă importanţă. Poluarea aerului în zonele urbane este sursa multor probleme, de exemplu riscuri de sănătate asociate cu inhalarea de gaze şi particule, deteriorarea accentuată a materialelor de construcţie, deteriorarea vegetaţiei în şi lângă oraşe. Apariţia oxidanţilor fotochimici, indicată prin concentraţia de ozon, este un fenomen larg întâlnit în oraşe. În multe cazuri această concentraţie ridicată este parţial limitată de emisiile de monoxid de azot, care reacţionează instantaneu cu ozonul, formând NO_2. Reacţiile ulterioare ce implică oxizii de azot şi compuşii organici volatili conduc la creşterea concentraţiei de ozon şi alţi oxidanţi în atmosfera oraşelor. Acolo unde pentru încălzire se folosesc cărbunii sau fracţiunile petroliere este posibilă creşterea concentraţiilor de benzen şi benzpiren (compuşi monitorizaţi) peste limitele recomandate de legislaţie şi Organizaţia Mondială a Sănătăţii. Multe municipalităţi au luat măsuri pentru a asigura o calitate mai bună aerului din oraşele respective. Printre aceste măsuri se numără înlocuirea combustibilului casnic (cu unul cu conţinut mai mic de sulf), conţinut redus de plumb în benzină şi restricţionarea utilizării automobilelor în centrele oraşelor, îndepărtarea prafului din sursele industriale, măsuri de economisire a energiei şi de înlocuire a combustibililor fosili cu surse regenerabile de energie etc. S-au obţinut astfel reducerea emisiilor de SO_2, particule în suspensie şi plumb, dar nu au fost obţinute scăderi similare ale concentraţiilor de NO_x.

Principalii *poluanţi gazoşi* ai atmosferei sunt:

- **CO_2** – Dioxidul de carbon este unul dintre componenţii atmosferei, dar este considerat a fi poluant datorită creşterii concentraţiilor sale peste valorile medii normale, iar aceste creşteri provin în cea mai mare parte din arderea combustibililor fosili. Valoarea maximă normală a concentraţiei sale in aer este de 0,036 % vol, dar valorile sunt în creştere, ceea ce duce la manifestarea efectului de seră.

Concentraţiile ridicate de dioxid de carbon pot fi periculoase. Până la 0,5 % în aer el nu este considerat dăunător, dar se concentrează în locurile mai joase, datorită densităţii mai mari decât a aerului. 5 % CO_2 în aer produce o creştere de trei ori a ritmului respiraţiei, iar expunerea prelungită la concentraţii peste 5 % poate produce pierderea cunoştinţei şi moartea. Acolo unde a fost emis în aer sau unde gheaţa de dioxid de carbon se foloseşte pentru răcire, trebuie asigurată o ventilaţie corespunzătoare.

- **CO** – Monoxidul de carbon este prezent în gazele de ardere incompletă a combustibililor fosili, în gazele de cocserie, gazele de eşapament (mai mult în cazul celor cu combustibil benzină decât al celor cu motorină). Este deosebit de toxic, blochează hemoglobina şi, în acest fel, transportul oxigenului în sânge prin formarea carboxihemoglobinei (hemoglobina are o afinitate pentru CO de 200 de ori mai mare decât pentru oxigen).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Monoxidul de carbon este unul din cei mai răspândiți poluanți gazoși la care sunt expuși oamenii. Prezența a 5 % carboxihemoglobină în sânge afectează funcționarea creierului și reduce acuitatea vizuală. Atunci când 10-20 % din hemoglobină reacționează cu CO apar dureri de cap, iar concentrații mai mari duc la amețeli, greață, slăbiciune, confuzie mentală, pierderea cunoștinței și moarte. În cazuri de otrăvire severă mucoasele devin roșii aprins, dar victima este palidă. Concentrații de 100 ppm în aer sunt permise pentru o expunere de câteva ore, iar 400-500 ppm pot fi inhalate pentru o oră fără efecte apreciabile, în timp ce 1500-2000 ppm sunt periculoase, iar 4000 ppm sau mai mari sunt letale. Tratamentul otrăvirilor cu CO urmărește eliminarea acestuia din organism. Eliminarea are loc doar prin plămâni, deci cei în cauză trebuie tinuți la aer, dar încălziți, și li se va administra oxigen.

Standardul național de calitate a aerului prevede o concentrație maximă admisibilă de 10 mg/m^3 (pentru un interval de o zi), cu o marjă de 6 mg/m^3 (în 2004) care se va reduce la zero până în anul 2007.

- **NO_x** – Oxizii de azot (mai ales NO, cu o concentrație mică de NO_2) provin din arderea combustibililor fosili, din traficul auto, fabricarea acidului azotic și a îngrășămintelor cu azot. Sunt toxici, în special NO_2, care provoacă probleme respiratorii, iar în concentrații mari asfixie prin distrugerea alveolelor pulmonare. Produc, de asemenea, căderea frunzelor copacilor, apariția smogului fotochimic, participă la distrugerea stratului de ozon și determină în mare măsură căderea ploilor acide.

Standardul național de calitate a aerului prevede o concentrație maximă admisibilă de NO_2 de 200 $\mu g/m^3$ (pentru un interval de o oră), cu o marjă de 100 $\mu g/m^3$ (în 2004) care se va reduce la zero până în anul 2010. Limita maximă recomandată de Organizația Mondială a Sănătății (OMS) este de 150 $\mu g/m^3$ timp de 1 zi. În general, limtele recomndate de OMS au o marjă mare de siguranță față de nivelul minim la care au fost observate efecte nedorite, pentru a proteja partea mai sensibilă a populației.

- **O_3** – Ozonul se formează la suprafața solului prin mecanism fotochimic, în prezența oxizilor de azot și a compușilor organici, care sunt precursori, sub acțiunea luminii solare. Toxicitatea ozonului este legată de proprietățile sale oxidante puternice. Distruge membrana celulară a frunzelor, ușurând efectul ploilor acide de a solubiliza zincul, aluminiul și alte metale din sol pentru a se acumula în organismele vii. Efectele asupra organismului uman depind de concentrație și de timpul de expunere. Cei mai mulți oameni pot detecta prin miros o concentrație de 0,01 ppm în aer. Simptomele care apar la expunerea la 0,1-1 ppm ozon sunt dureri de cap, uscăciune a gâtului, iritarea căilor respiratorii, usturimi ale ochilor produse de formarea de aldehide și peroxiacetilnitrați. Expunerea la 1-100 ppm ozon produce simptome similare astmului, oboseală

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi lipsa poftei de mâncare. Expunerea pe termen lung la concentraţii mai ridicate produce iritaţii ale gâtului, hemoragii şi edeme pulmonare.

Standardul naţional de calitate a aerului prevede o concentraţie maximă admisibilă de 240 $\mu g/m^3$ (0,12 ppm) pentru un interval de o oră, iar limitele recomandate de OMS sunt de 150-200 $\mu g/m^3$ timp de 1 oră.

- **SO_2** – Poluarea cu dioxid de sulf apare datorită activităţii vulcanice, arderii combustibililor cu sulf, metalurgiei neferoase şi industriei chimice. Este un iritant puternic; concentraţii de 2 ppm pot avea efect iritant pentru respiraţie, de sufocare, produc strănut sau tuse; există însă persoane care suportă chiar concentraţii de 20-30 ppm. Simptomele de la 50 ppm sunt neplăcute şi cele mai multe persoane nu le suportă pentru mai mult de câteva minute. Concentraţii mari pot cauza bronşită supurativă şi simptome de astm sau gripă. La concentraţii foarte mari apare asfixie mortală sau bronhopneumonie chimică, care poate fi fatală după câteva zile. Supraexpunerea la dioxid de sulf era larg răspândită în topitorii şi la fabricarea hârtiei; totuşi, studiile sugerează că dioxidul de sulf are doar un grad mic de toxicitate cronică. Prezintă un sinergism ridicat cu praful, negrul de fum etc., este foarte solubil în apă şi contribuie la producerea ploilor acide.

Standardul naţional de calitate a aerului prevede o concentraţie maximă admisibilă de 350 $\mu g/m^3$ pentru un interval de o oră, cu o toleranţă de 150 $\mu g/m^3$ (în 2003; până în 2007 toleranţa va ajunge la zero), şi o concentraţie maximă admisibilă de 125 $\mu g/m^3$ pentru un interval de 24 de ore. OMS recomandă o limită maximă de 125 $\mu g/m^3$ pentru perioada de iarnă şi de 50 $\mu g/m^3$ pentru SO_2 provenit din procese de combustie.

- **H_2S** – Hidrogenul sulfurat provine din activitatea vulcanică, din procese de putrefacţie, de la rafinăriile de petrol şi din procesele de cocsificare a cărbunelui. Este extrem de toxic, iar efectele nocive sunt mai pronunţate la om decât la alte vieţuitoare. Este sesizabil până la max. 45 mg/m^3, după care mirosul caracteristic nu mai poate fi sesizat, dar intoxicaţia continuă, de aceea mirosul nu este un indicator relevant al concentraţiilor periculoase. Iritaţii ale ochilor şi sistemului respirator au fost observate chiar la concentraţii de 1 ppm (1,4 mg/m^3), iar simptomele expunerii la concentraţii scăzute pot include dureri de cap, greaţă, insomnie, oboseală. Expunerea pentru o perioadă scurtă la concentraţii de 140 mg/m^3 produce conjunctivită şi cheratite oculare, iar la peste 280 mg/m^3 apar inconştienţa, paralizia respiratorie şi moartea. Hidrogenul sulfurat acţionează foarte rapid, persoana expusă îşi poate pierde cunoştinţa repede, fără posibilitatea de a scăpa din zona contaminată. Nu există dovezi clare privind efectele negative ale expunerii repetate, pe termen lung, la concentraţii scăzute, deşi există unele dovezi privind afectarea sistemelor nervos, cardiovascular, gastrointestinal şi ocular, care îl fac susceptibil de a fi considerat otravă cumulativă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Standardul naţional de calitate a aerului prevede o concentraţie maximă admisibilă de 10 $\mu g/m^3$ pentru un interval de 24 de ore, iar normele internaţionale consideră valoarea de 2 $\mu g/m^3$ drept standard de calitate pe termen lung .

- **Hidrocarburi gazoase** – Poluarea cu hidrocarburi provine de la scăpările din instalaţiile de extracţie şi prelucrare a ţiţeiului şi din arderea incompletă a combustibililor în motoarele cu ardere internă. O cantitatea importantă de metan se degajă din mlaştini, orezării şi din stomacul rumegătoarelor.

Cele mai multe hidrocarburi gazoase au o toxicitate redusă. Metanul şi etanul sunt asfixianţi simpli, în timp ce omologii superiori au acţiune asupra sistemului nervos central. Olefinele, diolefinele şi acetilenele inferioare sunt atât asfixianţi cât şi anestetice, iar efectele ulterioare ale inhalării cresc cu lungimea catenei de carbon.

- **Halogeni** – Mult mai nociv decât clorul este fluorul, prezent în atmosfera din vecinătatea fabricilor de aluminiu şi superfosfaţi. Sensibilitatea la fluor este de 100-1000 de ori mai mare decât faţă de clor. Plantele şi insectele (de exemplu albinele) sunt mult mai sensibile decât animalele, iar în sol fluorul distruge microorganismele, degradând stratul fertil şi diminuând recoltele.

Fluorul gazos este extrem de coroziv şi iritant pentru ochi. Inhalarea, chiar la concentraţii extrem de scăzute, irită sistemul respirator; la concentraţii mai mari poate conduce la congestii pulmonare severe. Fluorul are un miros ascuţit, penetrant, care este detectabil la concentraţii mult sub 1 ppm. Manifestările expunerii la concentraţii mari de fluor includ iritaţii sau arsuri ale ochilor, pielii şi traiectului respirator. Datorită efectelor corozive şi discomfortului asociat cu inhalarea fluorului, toxicitatea cronică nu apare. Deşi transformarea metabolică a fluorului nu este clară, se pare că nu se transformă în ion fluorură în mare măsură în organismul uman.

Pericolele asociate cu fluorurile sunt grave. Acidul fluorhidric anhidru sau soluţie apoasă este extrem de coroziv pentru piele, ochi, membrane şi plămâni; poate produce chiar deces. Fluorurile în concentraţii foarte mici (1 ppm în apă sau 0,1 % în paste de dinţi) duc la scăderea dramatică a incidenţei cariilor dentare. Totuşi, în cantităţi mari produc fluoroza dentară, fracturi ale oaselor sau chiar moartea.

- **CFC** – Clorofluorocarburile au fost sintetizate în 1928 şi considerate iniţial ca total netoxice. Producţia a crescut până în 1980 datorită utilizării lor ca agenţi frigorifici, pentru obţinerea polistirenului expandat, a spumelor poliuretanice etc. Gradul mare de persistenţă în atmosferă a dus la creşterea continuă a concentraţiei CFC în aer, cu circa 6%/an. Implicarea lor în mecanismul distrugerii stratului de ozon din stratosferă a impus luarea unor măsuri drastice, cum ar fi cele impuse de Protocolul privind substanţele care atacă stratul de ozon (Montreal, Canada) din 1987, vizând reducerea cu 50 % a CFC în anii următori adoptării Protocolului şi interzicerea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

completă a fabricării şi utilizării lor (din 1996 în S.U.A. şi 1997 în Uniunea Europeană). Dacă în structura moleculelor de CFC sunt introduşi atomi de hidrogen pentru a micşora conţinutul de clor, hidroclorofluoro-carbura (HCFC) rezultată este mai uşor degradabilă în straturile inferioare ale atmosferei, înainte de a intra în stratosferă. HCFC cu doi atomi de carbon sunt înlocuitorii cei mai folosiţi pentru CFC, dar pe măsură ce creşte conţinutul de hidrogen creşte şi inflamabilitatea, ceea ce limitează unele dintre aplicaţiile HCFC. Aceşti compuşi sunt programaţi să fie înlocuiţi până în anii 2020 – 2030 (în funcţie de compus), iar din această perspectivă a crescut interesul pentru studierea unor compuşi anorganici (amoniac) sau organici nehalogenaţi (propan) pentru aplicaţii în domenii unde aceştia nu erau luaţi în considerare în mod tradiţional.

Poluarea cu substanţe lichide are ponderea cea mai mică şi se datorează folosirii solvenţilor organici, a insecticidelor şi pesticidelor în agricultură ca dispersii.

- **Hidrocarburile lichide** utilizate ca solvenţi au efecte diferite în funcţie de natura lor. Alcanii lichizi îndepărtează grăsimea de pe suprafaţa de piele expusă şi produc dermatite, iar în plămâni produc pneumonie. În general, însă, alcanii sunt cei mai puţin toxici dintre hidrocarburi. Dintre cicloalcani, cei nesaturaţi sunt mai toxici decât cei saturaţi, iar inhalarea vaporilor produce iritaţii şi anestezie. Aromatele sunt cele mai toxice dintre hidrocarburi, iar inhalarea vaporilor lor conduce la intoxicaţii acute. Benzenul este extrem de toxic şi expunerea pe termen lung produce anemie şi leucopenie, chiar la concentraţii prea mici pentru a fi detectate prin miros sau instrumente simple. Concentraţia medie acceptabilă pentru benzen în fază de vapori este sub 1 ppm. Aromatele policiclice nu sunt suficient de volatile pentru a fi periculoase prin inhalare (cu excepţia celor rezultate din piroliza tutunului), dar se cunoaşte că anumite produse industriale bogate în aceste hidrocarburi, cum este de exemplu gudronul de cărbune, produc cancer prin contact repetat timp îndelungat cu pielea.

- **Solvenţii clorurați** – utilizarea lor a fost limitată sau interzisă pe plan mondial ca urmare a problemelor legate de subţierea stratului de ozon stratosferic. În această categorie se găsesc tetraclorura de carbon, cloroformul, tricloretilena, tricloretanul, percloretilena (utilizată în curăţarea uscată a hainelor). Clorura de metilen este suspectată de a fi agent cancerigen, şi utilizarea sa în vopsitorii va fi limitată.

Poluanţii în stare solidă provin din activităţi industriale şi din traficul auto, şi se prezintă sub formă de funingine, pulberi industriale şi aerosoli. După 1987 a fost introdus termenul de PM_{10} (de la *particulate matter* - în limba engleză), ce desemnează particulele în suspensie cu un diametru de sub 10 μm. Această valoare a fost aleasă deoarece 50% din aceste particule se depun în căile respiratorii sub laringe în timpul respiraţiei. La valori mai mari ale diametrului procentul ce se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

depune în organism scade. Concentraţii mari ale acestor particule în atmosferă provoacă simptome de astm persoanelor sensibile.

- **Funinginea** provine din arderea incompletă a combustibililor solizi şi din utilizarea carburanţilor. Concentraţiile uzuale rezultate sunt de 5 mg/m^3 pentru automobilele ce utilizează benzină şi 50 mg/m^3 pentru cele cu motorină.

- **Negrul de fum** provine din întreprinderile producătoare şi din industria cauciucului, cernelurilor tipografice etc. Pierderea anuală în atmosferă este de 10-15 % din producţie.

- **Pulberile industriale** – Un loc aparte este ocupat de poluarea datorată industriei cimentului, de unde se estimează eliminarea în atmosferă sub formă de praf a 1-3 % din materia primă. Pulberile metalurgice se estimează că se pierd în atmosferă în proporţie de 8 kg/ t fontă, 10 kg/ t oţel, 450 kg/ t aluminiu.

- **Aerosolii** - provin în special din metalurgia neferoasă, din faza de obţinere, dar şi din cea de utilizare. Cei mai toxici sunt consideraţi cei de plumb şi mercur. Plumbul reduce rezistenţa organismului la infecţii, afectează funcţiile sistemului nervos şi micşorează capacitatea de oxigenare a sângelui prin transformarea ireversibilă a hemoglobinei. Are acţiune sinergică cu oxizii de azot şi produce intoxicaţii deosebit de grave, culminând cu îmbolnăvirea gravă de saturnism. Copiii sunt mai vulnerabili, asimilând o cantitate de 10 ori mai mare decât un adult. Concentraţia maximă admisibilă în standardul naţinal de calitate a erului este de 0,5 $\mu g/m^3$. Mercurul blochează grupările tiol din aminoacizi şi dereglează astfel mecanismele reacţiilor din organismele vii.

1.3. Efectele indirecte, pe termen lung, ale poluării atmosferei

1.3.1. Efectul de seră

Soarele trimite spre Pământ energie luminoasă (98% în domeniul vizibil şi 2% în ultraviolet) care încălzeşte suprafaţa Pământului şi atmosfera, iar în final este radiată din nou spre spaţiu, la lungimi de undă mai mari, în domeniul radiaţiilor calorice (IR). S-a observat că unele gaze prezente în atmosferă, în primul rând vaporii de apă şi CO_2, apoi CH_4, NO_x, CFC (denumite „gaze de seră") absorb o parte din această radiaţie de lungime de undă mare şi o radiază din nou în toate direcţiile. Ca rezultat, suprafaţa Pământului pierde mai puţină căldură în spaţiu şi rămâne mai caldă. Prin prezenţa acestui efect de seră temperatura Pământului este în medie cu 35°C mai mare decât în absenţa lui (Pământul ar fi practic nelocuibil, cu o temperatură medie de –15°C).

În urma măsurătorilor făcute în ultimul secol, s-a constatat creşterea temperaturii medii globale cu 0,3-0,6°C, lucru care a fost pus pe seama creşterii continue a concentraţiei CO_2 în atmosferă în acest interval. Cei mai călduroşi ani din ultimul secol au fost înregistraţi după 1979.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La o primă vedere această creştere nu este mare, dar de la sfârşitul ultimei ere glaciare, acum 10000 ani, temperatura medie globală nu a variat cu mai mult de 2°C. În acest context, 0,3-0,6°C reprezintă o creştere importantă. În ultimii 10000 ani au existat trei perioade cu temperaturi anormal de mari sau de mici (comparativ cu începutul secolului XX). În prima, cu 5000-6000 de ani în urmă, temperatura era cu 1°C mai mare; în a doua, în secolele X-XIII, cu 0,5°C mai mare; în a treia, între 1500 şi 1850 („mica epocă glaciară") cu 0,5°C mai mică. La ora actuală există o dezbatere aprinsă în privinţa cauzei creşterii temperaturii după anul 1900: efectul gazelor de seră în atmosferă sau doar încetarea „micii epoci glaciare".

Efectele încălzii globale sunt numeroase: cei mai mulţi gheţari montani s-au topit în proporţie mare în această perioadă; stratul de gheaţă permanentă a Oceanului Arctic s-a redus ca suprafaţă (aproximativ 10% din 1972, când au fost introduse observaţiile din satelit), iar grosimea stratului (determinată din submarine) s-a redus cu aprox. 40% în ultimul deceniu; verile arctice s-au lungit cu două săptămâni faţă de acum 25 de ani; după 1950 a crescut acoperirea cu nori în SUA şi Australia, iar cantitatea de precipitaţii a crescut mult în Rusia; acoperirea cu zăpadă sezonieră a scăzut cu aproximativ 8% după 1975 în emisfera de nord. În plus, scenariile posibile pentru viitor includ modificarea distribuţiei şi volumului precipitaţiilor, creşterea severităţii furtunilor, inundarea multor zone de coastă datorită creşterii nivelului apelor prin expansiunea termică a oceanelor, topirea gheţarilor şi a calotelor polare, posibila dispariţie a unor specii biologice şi ecosisteme etc.; anumite modele climatice arată că prin anul 2080 Oceanul Arctic nu va mai avea gheaţă în timpul verii.

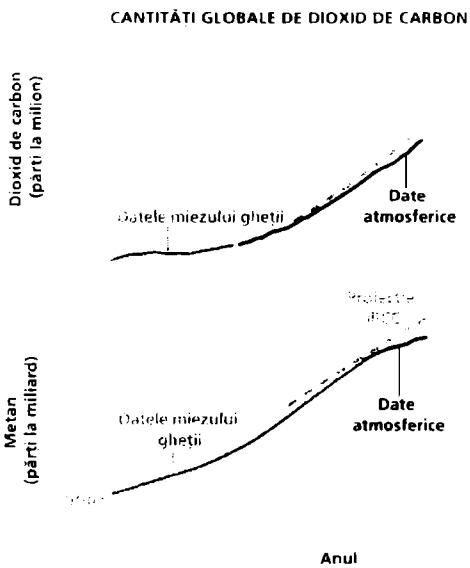


Figura 1. Creşterea concentraţiilor de dioxid de carbon şi metan în atmosferă. IPCC – Comisia interguvernamentală a ONU pentru studiul modificării climei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Concentraţiile gazelor de seră au continuat să crească în ultimele decenii. Concentraţia CO_2, acum de aproximativ 360 ppm(v) este cu 25% mai mare decât în epoca preindustrială (285 ppmv în 1800, valoare estimată din analiza aerului captiv în straturile de gheaţă din Antarctica şi Groenlanda). Valoarea creşte cu aprox. 1,5 ppm pe an, faţă de anii '60 când viteza de creştere era de 0,8 ppm pe an, iar previziunile bazate pe valoarea actuală şi pe creşterea consumului de energie arată că se va ajunge la 600 ppm după mijlocul acestui secol. Concentraţia de metan (1740 ppb) este mai mult decât dublul valorii preindustriale (800 ppb). Din motive care nu sunt complet înţelese, viteza anuală de creştere a concentraţiei de metan a scăzut de la 20 ppb/an în anii '70 la aproximativ 10 ppb/an. Concentraţia N_2O, acum de 310 ppb, a crescut cu aprox. 8% din epoca preindustrială şi creşte cu 0,8 ppb/an. Viteza de creştere a concentraţiei CFC a scăzut după anul 1990, foarte probabil ca efect al încetării fabricării acestora în urma Protocolului de la Montreal.

Pe lângă gazele de seră, un alt factor important ce poate influenţa clima terestră (prin influenţa asupra temperaturilor) este constituit de particulele de aerosoli. Cele produse de om şi aflate în troposferă, constând în primul rând în particule de sulfat provenit din SO_2 produs prin arderea combustibililor fosili, au crescut la o valoare mai mult decât dublă faţă de cea din epoca preindustrială. Spre deosebire de gazele de seră, ele nu se amestecă uşor şi, datorită duratei scurte de viaţă de doar câteva zile, nu se acumulează în timp. Ele tind însă să se concentreze în regiunile de unde sunt emise (mai ales în emisfera nordică). Particulele de aerosoli acţionează contrar gazelor de seră, reflectând radiaţia solară vizibilă şi micşorând astfel temperatura suprafeţei Pământului, mai ales în timpul zilei. Ele servesc, de asemenea, ca nuclee de condensare pentru nori şi măresc reflectivitatea norilor. O sursă naturală de sulfaţi sunt vulcanii, care pot arunca mari cantităţi de gaze sulfuroase în stratosferă, unde se oxidează formând aerosoli sulfat. Aceştia pot rămâne acolo timp de mai mulţi ani, răcind în mod substanţial Pământul. Acesta este însă un fenomen temporar şi care nu poate fi controlat. Un exemplu îl reprezintă vulcanul Pinatubo din Filipine, a cărui erupţie din anul 1991 a condus la formarea unui strat de picături de acid sulfuric în stratosferă, cu o opacitate mai mare decât în cazul oricărei alte erupţii vulcanice de după anul 1900.

Dacă temperatura medie globală creşte, din ocean se va evapora mai multă apă. Nu se ştie dacă aceasta va condensa pentru a crea mai mulţi nori sau dacă va rămâne sub formă de vapori. Norii strălucitori de altitudine mică şi medie reflectă radiaţia solară cu lungime de undă mică şi tind să răcească planeta. Norii de altitudine mare încălzesc Pământul prin re-împrăştierea radiaţiei cu lungime de undă mică pe suprafeţele lor inferioare. Efectul net este de răcire a Pământului. Formarea de nori suplimentari la creşterea temperaturii medii va avea un efect care depinde în primul rând de altitudinea norilor predominanţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un alt factor potenţial care trebuie luat în considerare este distribuţia şi abundenţa vegetaţiei. Modificări ale vegetaţiei pot duce la o absorbţie mai mică a carbonului în biosferă şi, deci, la o creştere şi mai rapidă a concentraţiei CO_2 în atmosferă sau, dimpotrivă, la o absorbţie mai bună a carbonului în biosferă. La creşterea temperaturii medii, viteza de descompunere a materiilor organice din sol va creşte, ducând la creşterea concentraţiei CO_2 în aer. Dioxidul de carbon este eliberat în mod natural din sol atunci când materia organică din acesta este oxidată de către microbi, dar viteza cu care este eliberat depinde puternic de condiţiile de mediu (de exemplu, drenarea şi cultivarea solurilor inundate şi a celor cu conţinut mare de carbon, cum este turba). Acest lucru poate fi important în tundră, unde se prevede o creştere mai mare a temperaturilor medii şi unde în sol se găsesc cantităţi mai mari de carbon.

Regiunile polare controlează echilibrul termic al planetei. Deoarece la tropice este absorbită o cantitate mai mare de energie solară, vânturile şi curenţii oceanici transportă căldura spre poli, unde cantitatea mare de zăpadă şi calota de gheaţă influenţează soarta sa. Atât timp cât acest înveliş foarte reflectorizant este intact şi extins, lumina solară ce cade direct pe zona arctică este reflectată înapoi în spaţiu, păstrând zona rece şi ca un bun loc de depozitare a căldurii aduse de la latitudini mai joase. Dar dacă învelişul începe să se topească şi să-şi reducă dimensiunile, atunci zona arctică nu mai este un bun loc de depozitare, provocând în cele din urmă încălzirea climei întregii planete. Puterea de reflexie a gheţii este denumită coeficient de albedo. O suprafaţă cu coeficient de albedo egal cu 1 reflectă întreaga radiaţie, iar o suprafaţă cu albedo 0 nu reflectă nimic. În mod surprinzător, Oceanul Arctic cuprinde aproape tot acest domeniu de variaţie. Acolo unde este îngheţat şi acoperit de zăpadă are cel mai mare coeficient de albedo cunoscut la un material ce apare natural, aproape 0,85, dar acolo unde nu are gheaţă are cea mai scăzută valoare, aproape 0,07, deci va absorbi o cantitate mare de căldură şi creşterea temperaturilor se va accentua, încălzind nu numai zona arctică, ci şi întregul Pământ. Creşterea temperaturii produce ierni mai scurte şi o pătură mai mică de gheaţă şi zăpadă, cu efecte ce se propagă spre latitudini mai joase. Deoarece iarna arctică durează nouă luni din an, stratul de zăpadă controlează starea termică a solului tot la fel de mult ca şi temperatura aerului. Solul care nu este răcit în mod suficient în timpul iernii este predipus unei încălziri mai accentuate în timpul verii.

Cantitatea mare de energie adusă de Curentul Golfului este motivul principal pentru care nordul Europei este cald. Dacă o cantitate mare de apă din topirea gheţarilor arctici reduce salinitatea oceanelor din nord suficient pentru a întrerupe fluxul vertical de apă între Islanda şi Norvegia, Curentul Golfului poate fi încetinit şi climatul din Europa de nord va deveni mult mai rece. Modificarea radicală a circulaţiei apei în oceane duce la modificarea climei, deoarece acest sistem de circulaţie oceanică este unul din principalii transportatori de căldură spre nord, spre pol.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Există dovezi că mici modificări discontinue în circulaţia apei oceanului au efect dramatic asupra climei. Oceanul Pacific conţine mase enorme de apă rece în partea sa de est (ţărmurile Americii de Sud) sau caldă în vest (zona Indonezia-Australia), menţinute într-un relativ echilibru prin vânturi puternice care bat dinspre est. În zona ecuatorială, apa care se încălzeşte în partea de est este împinsă spre vest de curenţii puternici de aer. Datorită modificărilor climatice, vânturile puternice dinspre vest scad uneori în intensitate, iar apa caldă din zona ecuatorială este împinsă în sens invers, către coastele Americii de Sud. Stratul de apă caldă blochează ridicarea maselor reci de apă aflate la adâncimi mai mari, bogate în hrană, iar vieţuitoarele marine mor prin înfometare. În acelaşi timp, în atmosferă se formează mai mulţi nori decât în mod normal. Aceştia sunt purtaţi spre coastele celor două Americi, unde se dezvoltă multe furtuni şi apar inundaţii catastrofale, iar în Australia seceta este prelungită. Fenomenul este cunoscut sub numele de „El Niño", şi în ultimii 50 de ani condiţiile pentru apariţia lui au existat 31% din timp, în timp ce fenomenul contrar („La Niña") s-a produs în 23% din timp. În ultimii ani fenomenul El Niño a fost însă mai frecvent şi a avut intensităţi mult mai mari, cu consecinţe devastatoare.

Deşi toate celelalte „gaze de seră" absorb mult mai bine radiaţia IR decât o face CO_2, acesta are o concentraţie în atmosferă mult mai mare. În plus, toate aceste gaze au un timp de rezidenţă în atmosferă foarte ridicat (de exemplu CO_2 peste 100 ani, vezi anterior), deci concentraţiile lor în atmosferă vor începe să scadă la mai mult de o generaţie după ce vor fi luate primele măsuri.

Deşi nu există nici o îndoială că valorile concentraţiilor gazelor de seră cresc şi efectul de seră se intensifică, nu există nici o dovadă indiscutabilă că această intensificare este cauza încălzirii nete a Pământului. Analiza temperaturilor globale după 1860 arată că acestea au crescut cu aprox. 0,5°C, dar creşterea temperaturii a apărut înainte de creşterea concentraţiei CO_2. O analiză detaliată realizată între 1958 şi 1988 a arătat o corelaţie foarte bună (dar cu un decalaj de cinci luni) între creşterea temperaturii şi creşterea concentraţiei CO_2. Astfel, deşi există dovezi puternice care leagă modificările de temperatură şi CO_2, nu este clar care este cauza şi care este efectul. Există multe necunoscute în acest domeniu, dar ceea ce se cunoaşte până în acest moment ar trebui să provoace îngrijorare. Lipsa unei relaţii clare de legătură poate fi datorată şi influenţei altor factori asupra bilanţului termic la scară mondială, între care şi efectele aerosolilor, ciclurile climatice naturale etc.

Problemele majore privind schimbarea climei, scăderea stratului de ozon, ploile acide, deşertificarea, distrugerea pădurilor tropicale, dispunerea reziduurilor toxice ş.a. au dus la creşterea interesului privind cauzele şi măsurile de limitare. Conferinţa Naţiunilor Unite privind Mediul şi Dezvoltarea (UNCTAD) care a avut loc la Rio de Janeiro în 1992 a subliniat faptul că toate ţările trebuie să-şi asume responsabilităţi în protecţia mediului dacă se doreşte asigurarea unei dezvoltări durabile la nivel global. Principala realizare a fost planul de acţiune pentru începutul secolului XXI,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

denumit „Agenda 21" care a detaliat strategiile şi programele integrate de măsuri pentru a opri degradarea mediului şi a asigura o dezvoltare durabilă pentru toate ţările. De asemenea, în urma conferinţei de la Kyoto, Uniunea Europeană s-a angajat să reducă emiisile de gaze de seră cu 5-8% (faţă de valorile din 1990) până în anul 2012. Din păcate, până în acest moment rezultatele sunt neconvingătoare, a doua Conferinţă a Naţiunilor Unite privind Mediul şi Dezvoltarea (UNCTAD) care a avut loc la Capetown în 2002 subliniind că nu au fost realizate suficiente eforturi pentru a fi atinse obiectivele primei conferinţe.

Măsurile ce pot fi luate pentru micşorarea emisiilor de gaze de seră privesc atât limitarea cantităţilor emise, cât şi creşterea cantităţilor ce pot fi fixate în mediul natural în cazul gazelor ce au un ciclu în natură, aşa cum este cazul dioxidului de carbon.

O cantitate mare de CO_2 este eliberată din solurile cultivate şi din drenarea solurilor inundate. Drenarea permite oxidarea materiilor organice din sol şi, deci, o creştere importantă a cantităţilor de dioxid de carbon emise. Ca urmare, împiedicarea extinderii suprafeţelor agricole prin această metodă duce la o creştere mai puţin pronunţată a emisiilor de CO_2. Limitarea cantităţilor de CO_2 în atmosferă poate fi obţinută şi prin creşterea cantităţilor de dioxid din sol, de exemplu prin reîmpădurirea vechilor terenuri agricole. În acest fel, o cantitate mare va fi stocată în vegetaţie, dar va creşte şi cantitatea existentă în sol. De asemenea, creşterea biomasei pentru producerea de energie, pe surplusul de teren agricol, poate avea un impact semnificativ asupra recirculării dioxidului de carbon. În plus, carbonul eliberat prin arderea biocombustibilului îşi are originea în atmosferă, pe când cel eliberat din arderea combustibililor fosili reprezintă o adiţie netă la ciclul carbonului.

1.3.2. Depunerile acide

Depunerile acide din atmosferă la suprafaţa Pământului pot fi uscate sau umede. Depunerile uscate implică gazele acide, precursorii lor sau particule acide care vin in contact cu suprafaţa Pământului şi sunt reţinute. Principalele specii chimice asociate cu depunerea acidă uscată sunt $SO_2(g)$, particule acide de sulfat, de exemplu H_2SO_4 şi NH_4HSO_4, ca şi $HNO_3(g)$ şi azotaţii. În general există destul de puţine date experimentale, dar se estimează că depunerile acide uscate reprezintă doar o mică parte din depunerile totale, deoarece cea mai mare parte din materialul depus a fost neutralizat de gazele şi particulele bazice din atmosferă.

Pe de altă parte, despre depunerile acide umede există foarte multe informaţii. Depunerile acide umede (ploile acide) sunt un proces prin care acizii sunt depuşi cu ajutorul ploii sau zăpezii. Principali acizi dizolvaţi sunt H_2SO_4 şi HNO_3, mai rar HCl sau acizi organici. Pe de altă parte, se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

consideră la ora actuală că este importantă nu atât aciditatea precipitaţiilor, ci acidificarea solurilor şi apelor, datorită depunerilor totale de compuşi cu sulf şi azot prin precipitaţii şi depunere uscată

Particulele şi gazele acide pot fi reţinute în picăturile de apă din nori. Dovezile experimentale sugerează că cea mai mare parte din H_2SO_4 se formează în aceste picături. SO_2 difuzează în picătură şi este apoi oxidat la H_2SO_4 fie de către O_3 dizolvat (la pH mai mare de aprox. 5,5), fie prin reacţie cu H_2O_2 (la pH mai mic). În anumite condiţii, o contribuţie importantă o poate avea oxidarea cu O_2 catalizată de particule de metale sau funingine. Cea mai mare parte din HNO_3 din precipitaţii rezultă din acidul care difuzează în picătură. Există şi dovezi care sugerează formarea acidului azotic în picătură, dar mecanismul nu este cunoscut.

Valoarea pH a apei de ploaie în echilibru cu CO_2 din atmosferă este de 5,6. Totuşi, în prezenţa altor specii din atmosferă, cum sunt SO_2, SO_4^{2-}, NH_3, acizi organici, sare marină şi pulberi alcaline în suspensie, valorile pH pot varia între 4,9 şi 6,5 în funcţie de perioada anului şi localizare. În general precipitaţiile cu pH scăzut apar în timpul verii, iar aciditatea este atribuită în măsură mai mare ionului SO_4^{2-} decât celui NO_3^-.

Deoarece SO_2 şi NO_2 sunt consideraţi poluanţi, concentraţiile lor în gazele emise în atmosferă sunt reglementate (vezi anterior) şi se urmăreşte reducerea acestor emisii, mai ales a celor provenite din arderea combustibililor fosili şi din traficul rutier. În ţările unde există creştere intensivă a vitelor (de exemplu, în Olanda şi Danemarca) amoniacul are o contribuţie semnificativă la depunerile acide, datorită posibilităţii de transformare în acid azotic în sol şi apă. Motivele invocate pentru aceste reduceri sunt bazate pe acidificarea lacurilor, cursurilor de apă şi solurilor şi distrugerile provocate diverselor materiale de depunerile acide.

Datele privind tendiţa de evoluţie pe termen lung a depunerilor acide nu sunt încă disponibile, datorită faptului că problema a fost urmărită doar în ultimele decenii, dar s-a observat o creştere a contribuţiei NO_x la acidificarea mediului, cu o creştere continuă a conţinutului de azotat în precipitaţii şi creşterea raportului azotat / sulfat în aerosolii din atmosferă.

Evacuarea gazelor arse de la centralele cu combustibili fosili se face prin coşuri foarte înalte, ceea ce conduce la o poluare cu gaze acide pe arii foarte mari. Ploile acide atacă în primul rând frunzele (prin blocarea sistemului respirator şi perturbarea proceselor de fotosinteză), dar şi rădăcinile copacilor. Un alt factor de risc este „mobilizarea" aluminiului, elementul cel mai abundent din scoarţa terestră (dar şi a altor metale), specialiştii evidenţiind o posibilă legătură a acestui fenomen cu apariţia unei boli degenerative, cu grave tulburări de memorie şi dereglări ale funcţiilor mentale de bază, boala Alzheimer.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.3.3. Degradarea stratului de ozon din stratosferă

În partea superioară a atmosferei, sub influenţa radiaţiilor UV din domeniul 180-240 nm, are loc disocierea oxigenului molecular, urmată de formarea ozonului:

$$O_2 + UV \longrightarrow O + O \quad (1.1)$$

$$O_2 + O \longrightarrow O_3 \quad (1.2)$$

Ozonul se găseşte distribuit de la suprafaţa solului până la înălţimi de circa 20-25 km, unde consideră că are o grosime uniformă de circa 3 mm. Grosimea stratului de ozon se măsoară în unităţi Dobson (250 uD înseamnă 2,5 mm).

Interesul privind soarta ozonului în atmosfera Pământului rezultă din capacitatea lui de a ecrana suprafaţa planetei faţă de radiaţia solară UV. Şi oxigenul blochează radiaţia UV, dar numai ozonul absoarbe în regiunea din spectru denumită UV-B, la lungimi de undă între 280 şi 320 nm, care produce alterări ale ADN-ului în sistemele vii. Există temeri că orice proces care duce la degradarea stratului de ozon din stratosferă va duce la mărirea cantităţii de radiaţie UV-B care atinge suprafaţa planetei, iar această creştere este de aşteptat să conducă la creşterea incidenţei cancerului de piele şi la efecte negative asupra unor ecosisteme.

Cantitatea de ozon din stratosferă nu este constantă, ci variază în funcţie de poziţia pe glob, perioada din an şi de la un an la altul. Această variaţie poate să ajungă la 25% la latitudini mari. Reacţiile de formare a ozonului au loc foarte rapid la tropice, în stratosferă, unde radiaţia solară este cea mai intensă. Dar, deşi cea mai mre parte a ozonului se produce la latitudini scăzute, el este mult mai abundent la latitudini mari, deoarece circulaţia din stratosferă deplasează constant ozonul de la ecuator spre cei doi poli.

Ozonul se ditruge prin absorbţia radiaţiei UV:

$$O_3 + UV \longrightarrow O_2 + O \quad (1.3)$$

Acest proces nu duce însă la scăderea concentraţiei de ozon, pentru că oxigenul activ format poate reacţiona cu o altă moleculă de oxigen. Ozonul mai poate fi distrus prin reacţii cu radicali care conţin clor, azot, hidrogen sau atomi de oxigen.

Subţierea stratului de ozon din zona Antarcticii a fost descoperită în anul 1985 şi a fost corelată cu prezenţa în stratosferă a unor compuşi halogenaţi, în special freoni. Compuşii halogenaţi sunt practic inerţi în troposferă, de unde trec treptat în stratosferă. În ultimii 50 de ani concentraţiile de clor în stratosferă au crescut de la nivelul de bază de aprox. 0,5 ppb la aprox. 3,5 ppb (datorită duratei lungi de viaţă, va fi nevoie de câteva secole, chiar după ce producerea lor a încetat, pentru ca atmosfera să fie liberă de freoni). În stratosferă, un curent de aer cunoscut ca vortexul polar înconjoară Antarctica în timpul iernii, izolând-o practic de restul lumii. Aerul prins în acest vortex devine extrem de rece în timpul nopţii polare; temperaturile scad suficient de mult pentru a se forma

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nori chiar şi în stratosfera foarte uscată. Aceşti nori stratosferici polari oferă suprafaţa necesară pentru reacţiile-cheie în formarea găurii de ozon. În stratosferă freonii şi halonii (bromofluorocarburi) sunt fotolizaţi de radiaţia UV şi formează radicali halogen:

$$CCl_2F_2 \text{ (CFC-12)} + h\nu \longrightarrow CClF_2 + Cl \qquad (1.4)$$

Aceşti radicali clor pot extrage un atom de hidrogen din metan pentru a forma HCl, sau pot participa la cicluri catalitice prin care se distruge ozonul:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad (1.5)$$

$$ClO + ClO \longrightarrow Cl_2O_2 \qquad (1.6)$$

$$Cl_2O_2 + h\nu \longrightarrow Cl + ClO_2 \qquad (1.7)$$

$$ClO_2 \longrightarrow Cl + O_2 \qquad (1.8)$$

reacţia totală fiind:

$$2\ O_3 + h\nu \longrightarrow 3\ O_2 \qquad (1.9)$$

Şi alte familii de radicali participă la ciclurile catalitice de distrugere a ozonului, de ex. oxizii de azot:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \qquad (1.10)$$

$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2 \qquad (1.11)$$

reacţia totală fiind:

$$O_3 + O \longrightarrow 2\ O_2 \qquad (1.12)$$

Acest ciclu ce implică oxizii de azot este important datorită presupuselor efecte pe care le-ar avea introducerea pe scară largă a trasporturilor cu ajutorul avioanelor supersonice, ce zboară în stratosferă.

Radicalii formaţi pot să reacţioneze între ei:

$$ClO + NO_2 \longrightarrow ClONO_2 \qquad (1.13)$$

Ca şi acidul clorhidric, azotatul de clor este un exemplu de specie care nu reacţionează cu ozonul, dar care poate forma radicali liberi distrugători. În timpul iernii antarctice, el reacţionează pe suprafaţa norilor stratosferici polari pentru a forma molecule mai reactive:

$$HCl + ClONO_2 \longrightarrow Cl_2 + HNO_3 \qquad (1.14)$$

$$H_2O + ClONO_2 \longrightarrow HOCl + HNO_3 \qquad (1.15)$$

Clorul şi acidul hipocloros se desorb, trecând în fază gazoasă, unde pot fi fotolizate cu uşurinţă chiar şi de radiaţia solară slabă din timpul primăverii antarctice (luna septembrie), formând radicali de clor care catalizează distrugerea ozonului după ciclul descris mai sus. Acidul azotic produs rămâne pe particulele din nor; această imobilizare împiedică reacţia lui cu clorul activ pentru a reforma azotatul de clor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bromul din haloni şi din alţi compuşi halogenaţi contribuie şi el la distrugerea ozonului în Antarctica. Deşi este mult mai puţin abundent decât clorul, el este mai reactiv.

Gaura de ozon dispare atunci când vortexul polar se „rupe" la sfârşitul primăverii. Apar curenţii de aer de la latitudini mai mici, care aduc ozon ce reface concentraţia din stratosferă, ca şi oxizi de azot ce leagă clorul activ.

Pe lângă ciclurile menţionate, care pot explica distrugerea masivă a ozonului la altitudini între 19 şi 26-27 km, există şi altele care pot avea loc. La altitudini mari (peste 40 km), unde există destui radicali liberi de oxigen, oxidul de clor format prin atacul radicalului clor asupra moleculei de ozon poate reacţiona cu aceşti atomi de oxigen:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad (1.16)$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \qquad (1.17)$$

Deoarece se regenerează radicalul care atacă ozonul, un atom de clor poate distruge sute de mii de molecule de ozon.

Radicalii cu hidrogen au şi ei o importanţă mare în distrugerea ozonului:

$$HO + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2 \qquad (1.18)$$

$$HO_2 + O_3 \longrightarrow HO + 2\,O_2 \qquad (1.19)$$

În plus, prezenţa în atmosferă a aerosolilor (de exemplu cei sulfat, care sunt distribuiţi în tot timpul anului pe tot globul) oferă suprafaţa necesară pentru reacţiile care pot distruge moleculele de ozon, ceea ce demonstrează rolul foarte important al chimiei reacţiilor eterogene.

Probleme similare sunt întâlnite şi în zona arctică, unde stratosfera este încărcată în timpul iernii cu aceleaşi specii distructive de clor ce produc gaura de ozon din Antarctica. Ca şi în emisfera sudică, Polul Nord este înconjurat la rândul lui de un curent circular de aer, dar nu atât de rece şi de stabil ca cel antarctic. În Arctica temperaturile minime sunt cu aproape 10 K mai ridicate, iar vârtejul arctic durează mai puţin timp, de obicei până la sfârşitul lunii februarie sau începutul lunii martie.

Distrugerea stratului de ozon din stratosferă duce la creşterea intensităţii radiaţiei UV care ajunge la suprafaţa pământului. Se consideră că pentru fiecare 1 % micşorare a stratului de ozon distrugerile asupra biosferei cresc cu 1,3 %. Australia are cea mai mare incidenţă a cancerului de piele – un exemplu clar a ceea ce se poate întâmpla atunci când persoane cu pielea albă, ai căror strămoşi au trăit în regiuni nordice, trăiesc în zone mai sudice, unde creşte intensitatea radiaţiei solare (deci mai mult UVB). Asupra persoanelor cu pielea închisă la culoare, care rareori fac cancer de piele, efectul este de atac asupra sistemului imunitar. Efecte au fost observate şi asupra florei şi faunei, de exmplu asupra unor tipuri de fitoplancton (care se află la baza lanţului trofic marin) şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

asupra unor plante sensibile la radiaţia UV. Concluzia este că poate fi afectată biodiversitatea prin modificarea echilibrului dintre diferitele tipuri de vieţuitoare.

1.3.4. Formarea smogului fotochimic

Smogul fotochimic este un amestec complex de substanţe, format atunci când compuşii organici volatili din atmosferă reacţionează cu oxizii de azot sub incidenţa radiaţiei solare. Cel mai important poluant format este ozonul, O_3, specia cea mai abundentă în smogul fotochimic. Pe lângă acesta, se mai formează particule, apă oxigenată, peroxiacetilnitrat (PAN, $C_2H_3NO_5$), aldehide şi acid azotic. Deşi emisiile de compuşi organici volatili şi oxizi de azot au scăzut mult în ultimele decenii datorită reducerii cantităţilor degajate de la automobile şi de la surse staţionare, în multe zone ale globului smogul fotochimic, şi ozonul în special, reprezintă o problemă gravă de poluare atmosferică. Concentraţiile cele mai mari de ozon apar în perioadele calde, cu iradiere solară intensă, în general la 10-100 km de aglomerările urbane în direcţia vântului.

Mecanismele de formare a ozonului la nivelul solului (în straturile inferioare ale atmosferei) implică prezenţa NO_2 şi a radicalilor OH. Deoarece amestecul de compuşi organici volatili din atmosferă este foarte complex, produşii de reacţie conţinuţi în smogul fotochimic sunt extrem de variaţi. Apa oxigenată este importantă deoarece atunci când este dizolvată în picăturile fine de apă din nori este un oxidant important, care oxidează SO_2 la acid sulfuric. Oxidarea multor compuşi organici produce radicali acetil, CH_3CO, care pot reacţiona cu O_2 pentru a produce peroxiacetil, care reacţionează cu NO_2:

$$CH_3(CO)O_2 + NO_2 \rightleftharpoons CH_3(CO)O_2NO_2 \text{ (PAN)} \qquad (1.20)$$

La concentraţii suficient de mari, PAN este un iritant puternic pentru ochi şi o toxină pentru plante. În marile aglomerări urbane concentraţiile pot ajunge până la 5-10 ppb; în mod normal, în afara oraşelor concentraţia medie nu depăşeşte 1 ppb.

Particulele sunt cauza majoră a pâclei şi dau culoarea maronie caracteristică smogului fotochimic. Cele mai importante tipuri de particule produse în smog sunt cele organice, sulfaţii şi azotaţii. Particulele organice sunt formate prin reacţia mai multor molecule organice mari, în special aromate şi alchene ciclice, cu formarea unor produse condensabile. Particulele sulfat se formează prin atacul radicalilor OH asupra SO_2, în fază gazoasă sau adsorbită. Particulele azotat se formează din acid azotic şi amoniac sau particule de praf alcalin.

1.4. Starea atmosferei în România

În ceea ce priveşte poluarea atmosferei în ţara noastră, se poate face o distincţie în diverse zone:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- zone urbane fără activitate industrială deosebită, ale căror surse de poluare sunt încălzirea locuinţelor, traficul rutier, incinerarea deşeurilor etc. Nivelul de poluare cu dioxid de sulf este relativ redus, dar nivelul de poluare cu oxizi de azot este ridicat, depăşind iarna valorile maxime admise, iar nivelul de poluare cu amoniac este destul de ridicat, depăşind frecvent în timpul verii concentraţiile maxime admise. Uneori apare şi poluarea cu pulberi în suspensie;
- zonele urbane puternic industrializate prezintă nivele diferenţiate, cu specific local. De exemplu, în zonele unde metalurgia neferoasă este bine reprezentată (Copşa Mică, Zlatna, Baia Mare) concentraţiile medii pentru SO_2 şi metale grele sunt depăşite de zeci – sute de ori (exemplu – concentraţia medie de SO_2 la Zlatna atins 128 $\mu g/m^3$ pe an, dar a avut un maxim de 3020 $\mu g/m^3$ pe lună; la Baia Mare maximul atins a fost de 8130 μg SO_2/m^3 pe lună şi 70 μg Pb/m^3 în 24 ore). Alte exemple sunt zonele cu întreprinderi din industria metalurgică (Hunedoara, Călan, Reşiţa, Galaţi) unde apare poluarea cu pulberi de oxizi metalici, sau zonele cu mari combinate chimice sau petrochimice unde apare poluarea cu diverşi compuşi chimici (exemplu Bacău, cu concentraţii maxime ale NH_3 de 280 $\mu g/m^3$ în 24 ore şi 901 μg HCl/m^3 în 24 ore datorită combinatului de îngrăşăminte chimice);
- zona oraşului Bucureşti, unde există industrie diversă, mai multe centrale electrice şi de termoficare, trafic auto intens. Nivelul de poluare cu SO_2 este moderat (chiar redus în timpul verii), datorită faptului că energia electrică şi termică se produce prin arderea unor fracţii petroliere cu conţinut redus de sulf, dar poluarea cu oxizi de azot este cea mai ridicată din ţară. Se adaugă poluarea cu aerosoli de plumb (din traficul auto), cu amoniac (din arderea deşeurilor menajere) şi cu pulberi în suspensie;
- zonele rurale, care nu au probleme de poluare a aerului importante.

În mai multe localităţi din ţară, dar mai ales în zona oraşului Bucureşti, calitatea aerului este urmărită continuu, iar valorile sunt anunţate prin panouri informative, în timp real, în puncte unde concentraţiile poluanţilor pot atinge valori periculoase pentru sănătatea cetăţenilor. Pentru zona orasului Bucuresti informatiile sunt prezentate pe site-ul: www.calitate-aer-romania.org.

Rolul catalizei în protecţia mediului este crucial. Termenul de „cataliză de mediu" (sau cataliză în protecţia mediului) cuprinde multe aplicaţii în cataliza modernă, dintre care enumerăm:

- controlul emisiilor compuşilor inacceptabili în mediu, în special în gaze reziduale şi în gaze de postcombustie de la automobile;

- transformarea reziduurilor solide sau lichide în produse nepoluante;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- fabricarea cu selectivitate ridicată a unor produse care să înlocuiască acei compuşi dăunători pentru mediu, cum sunt clorofluorocarburile (CFC);

- înlocuirea în procesele deja existente a acelor catalizatori care produc poluarea mediului;

- dezvoltarea de catalizatori care să permită noi căi de reacţie spre produsele chimice valoroase, fără formarea de produse secundare poluante.

În mod evident, conceptele şi strategiile de dezvoltare a catalizatorilor pentru procesele catalitice clasice sunt diferite de cele necesare pentru catalizatorii din procesele de depoluare. În primul caz se folosesc materii prime purificate şi se aleg cele mai bune condiţii de reacţie pentru obţinerea produsului dorit. Dimpotrivă, catalizatorii pentru procese de depoluare lucrează deseori în condiţii foarte severe: domeniu de temperatură foarte larg, viteză volumară ridicată, concentraţii foarte scăzute ale compuşilor care trebuie îndepărtaţi în condiţiile în care celelalte gaze prezente sau otrăvurile sunt în concentraţii mult mai mari, modificarea bruscă şi repetată a condiţiilor de reacţie. Ca urmare, aceşti catalizatori trebuie să aibă activitate, selectivitate şi rezistenţă foarte ridicată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Depoluarea fluxurilor gazoase ce conţin compuşi cu sulf

Sulful este printre cele mai larg utilizate substanţe chimice, fiind considerat una din cele patru materii prime de bază din industria chimică. Obţinerea acidului sulfuric consumă cea mai mare parte (~ 90 %) din producţia mondială de sulf. Acest acid este utilizat în obţinerea altor compuşi cu sulf, cel mai important fiind sulfatul de amoniu, fertilizant, care consumă aproximativ 60 % din sulf pe plan mondial.

Sulful poate fi obţinut direct prin metode miniere convenţionale, sau poate fi recuperat ca produs secundar din procesele de îndepărtare şi recuperare a sulfului. Producerea sulfului recuperat a devenit semnificativă deoarece se utilizează din ce în ce mai mult materii prime sulfuroase, iar legislaţia de mediu privind emisiile şi fluxurile de reziduuri a continuat să se înăsprească pe plan mondial. Reprezentând doar 5 % din producţia mondială de sulf în 1950, în 1996 sulful recuperat ajunsese la 2/3 din producţia totală. În acest secol el ar putea înlocui complet producţia de sulf nativ.

Procesele de recuperare a sulfului s-au axat în decursul timpului mai ales pe îndepărtarea şi conversia la sulf elementar a două specii de sulf: H_2S şi SO_2. Acestea au atras atenţia deoarece reprezintă cea mai mare sursă de emisii potenţiale de sulf. Mai mult, ambele gaze au efecte dăunătoare cunoscute: sunt toxice, iar SO_2 este cunoscut şi ca poluant al atmosferei. Un prim factor în selectarea procesului de recuperare este stabilirea speciei care trebuie îndepărtată. Acolo unde este vorba despre ambele specii, se preferă în general procesele de îndepărtare a H_2S; astfel, SO_2 şi alţi compuşi ai sulfului din gazele reziduale trebuie mai întâi transformate în H_2S.

Alţi factori care au o influenţă semnificativă asupra selecţiei procesului sunt: cantitatea de sulf prezentă, concentraţia diferitelor specii de sulf, concentraţia altor componenţi din fluxul care trebuie tratat, condiţiile acestuia (temperatura şi presiunea), legislaţia de mediu ce trebuie respectată cu privire la recuperarea sulfului şi emisiile permise de dioxid de sulf.

2.1. Îndepărtarea hidrogenului sulfurat

Hidrogenul sulfurat reprezintă cea mai mare sursă pentru sulful recuperat, fiind deseori prezent în gazul natural sau în alte fluxuri de rafinărie şi apărând în mod natural în fracţiunile petroliere sau ca produs secundar în unele operaţiuni de prelucrare a acestora, cum este procesul de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hidrotratare. Au fost dezvoltate mai multe procese pentru îndepărtarea şi recuperarea H_2S, clasificate în general conform mecanismului primar (adsorbţie, absorbţie sau conversie).

2.1.1. Procese de adsorbţie

Procesele bazate pe adsorbţia H_2S într-un strat fix de material solid sunt printre cele mai vechi aplicaţii de tratare a gazelor. Două materiale adsorbante comune pentru fluxuri cu concentraţie scăzută sunt oxidul de fier şi cel de zinc.

Hidrogenul sulfurat reacţionează cu Fe_2O_3 cu formare de sulfură:

$$2\ Fe_2O_3 + 6\ H_2S \longrightarrow 2\ Fe_2S_3 + 6\ H_2O \qquad \text{(purificare)} \qquad (2.1)$$

Sulful este astfel îndepărtat din fluxul gazos şi reţinut în adsorbant ca sulfură. În timp tot oxidul se transformă în sulfură, iar adsorbantul se epuizează. Stratul poate fi parţial regenerat prin oxidare:

$$2\ Fe_2S_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3 + 6\ S \qquad \text{(regenerare)} \qquad (2.2)$$

În mod obişnuit stratul adsorbant poate fi regenerat doar de câteva ori înainte de a se înfunda cu sulf. Acesta poate fi recuperat din masa de oxid prin extracţie cu un solvent: CS_2, percloretilenă, toluen etc. Datorită naturii piroforice a sulfurii de fier, în multe cazuri se alege să nu se facă regenerarea stratului de adsorbant.

Funcţionarea în bune condiţii a instalaţiei este condiţionată de calitatea masei adsorbante de Fe_2O_3, de temperatură şi de pH-ul din sistem. Numai formele α şi γ ale oxidului feric sunt active pentru purificare, iar procesul decurge cel mai bine la 38°C, în mediu alcalin (pH = 8 – 8,5). Teoretic, capacitatea de adsorbţie a oxidului de fier este de 0,64 kg H_2S / kg Fe_2O_3. Se consideră că în primul ciclu adsorbţie – regenerare se poate atinge 50 % din capacitatea teoretică de adsorbţie, după care are loc o scădere continuă a acesteia cu numărul de cicluri.

Instalaţia constă în 4–6 adsorbere astfel legate încât intrarea gazului în fiecare adsorber să poată fi schimbată succesiv, începând cu primul. Fiecare adsorber conţine unul sau mai multe straturi de Fe_2O_3, cu o grosime maximă de 0,6 m (datorită căderilor mari de presiune pe strat). O instalaţie cu două adsorbere este prezentată în figura 2.1.

Procesul cu ZnO este similar cu cel cu Fe_2O_3, cu o deosebire: ZnS formată nu poate fi oxidată înapoi la ZnO, iar stratul de adsorbant trebuie înlocuit după epuizare.

Un alt procedeu este cel care foloseşte ca material adsorbant hidroxidul de fier (III), în care masa activă este alcătuită din limonit natural, nămoluri rezultate din metalurgia aluminiului, şlamuri de la epurarea apelor industriale etc. Condiţiile optime de operare sunt un pH de 7-8 şi o umiditate a masei de adsorbţie de 40 %. Procesul are la bază următoarele reacţii:

$$2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + 6\ H_2O \qquad (2.3)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2S \longrightarrow 2\ FeS + 6\ H_2O + S \qquad (2.4)$$

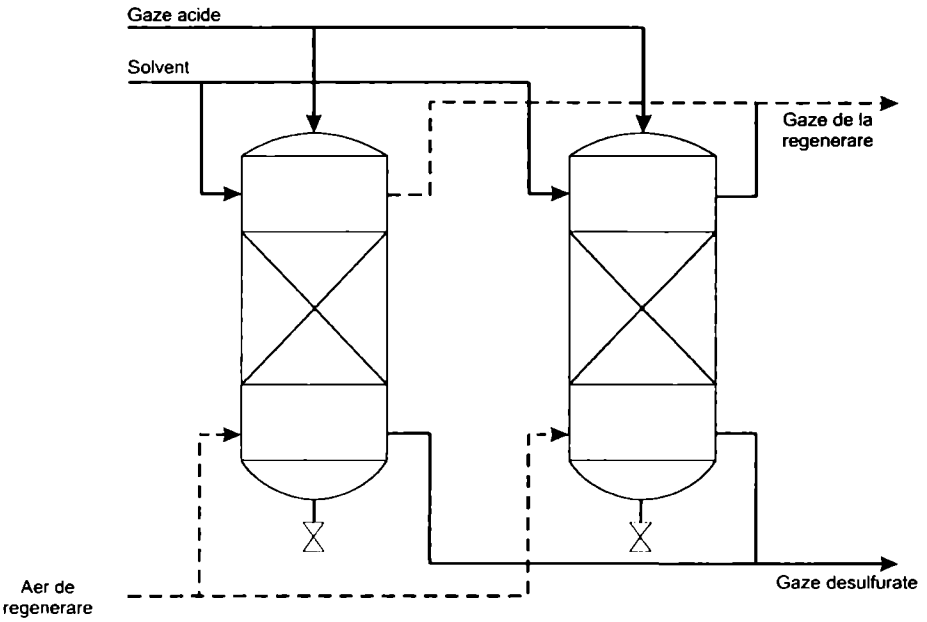


Figura 2.1. Procesul de adsorbţie a H_2S pe oxid feric.

În condiţii normale de lucru predomină prima reacţie, iar în cazul micşorării pH-ului masei începe şi a doua reacţie să aibă un rol important; deoarece căldura de reacţie a acesteia este mare, are loc o creştere a temperaturii şi, respectiv, uscarea masei.

După un timp de funcţionare, masa adsorbantă se regenerează cu ajutorul oxigenului atmosferic şi umidităţii:

$$2\ Fe_2S_3 + 6\ H_2O + 3\ O_2 \longrightarrow 4\ Fe(OH)_3 + 6S \qquad (2.5)$$

$$4\ FeS + 6\ H_2O + 3\ O_2 \longrightarrow 4\ Fe(OH)_3 + 4S \qquad (2.6)$$

Iniţial, regenerarea se realiza prin scoaterea masei adsorbante în aer. Ulterior, această metodă discontinuă a fost înlocuită cu o metodă continuă de regenerare, care se realizează simultan cu eliminarea H_2S din gaze. În acest scop, în gazele introduse pentru purificare se introduce o cantitate mică (0,5 %), strict controlată, de aer.

Întrucât în timpul regenerării concentraţia sulfului în masa activă creşte continuu, activitatea ei scade, astfel încât ea devine practic inactivă atunci când concentraţia sulfului a ajuns la circa 60 %. În acest moment masa activă se scoate din turn şi se arde în prăjitoare asemănătoare celor de arderea piritei, când sulful este trecut în SO_2 ce poate fi folosit la fabricarea acidului sulfuric.

Atunci când se alege varianta de a nu se regenera stratul adsorbant, el trebuie depozitat împreună cu sulful reţinut, ceea ce face ca aplicarea acestor variante de proces să fie limitată la fluxuri gazoase cu concentraţii scăzute de H_2S.

Pentru a extinde domeniul de aplicare a proceselor de adsorbţie au fost dezvoltate aplicaţii ce utilizează site moleculare. Acestea sunt structuri cristaline, fabricate având mărimi specifice ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

porilor şi sarcini locale puternic polarizate. În loc să se bazeze pe reacţii chimice, ca în cazul proceselor cu oxizi metalici, procesele cu site moleculare folosesc structura acestora pentru a atrage şi reţine anumite specii chimice, aşa cum este H_2S. Fabricarea sitelor moleculare poate fi controlată pentru a fi folosite la îndepărtarea selectivă a anumitor componenţi.

Sitele moleculare sunt regenerate în mod obişnuit folosind un flux mic de gaz tratat, la temperatură ridicată şi presiune mică. Această etapă de regenerare crează un flux îmbogăţit în H_2S, care trebuie apoi tratat pentru recuperarea sulfului.

Unele instalaţii folosesc procese cu straturi adsorbante în mişcare sau straturi fluidizate, care utilizează oxizi metalici capabili să reziste la condiţii de operare severe. Un astfel de material este titanatul de zinc, care s-a dovedit foarte potrivit pentru curăţarea gazelor ferbinţi. Aceste sisteme se bazează pe reacţia chimică dintre adsorbant şi H_2S, cu formarea de sulfuri metalice. Adsorbantul este regenerat cu aer, conducând la un flux concentrat în SO_2, care poate fi tratat pentru recuperare.

2.1.2. Procese de absorbţie

Procesele bazate pe absorbţie sunt cele mai utilizate metode de îndepărtare a H_2S. Acestea folosesc un solvent lichid pentru absorbţia H_2S din gaze, iar solventul bogat în hidrogen sulfurat poate fi regenerat pentru reutilizare. Această etapă de regenerare produce un flux bogat în H_2S, care poate fi utilizat pentru recuperarea sulfului. Multe procese de absorbţie îndepărtează odată cu H_2S şi CO_2, COS, CS_2 şi mercaptanii. În unele dintre procese pot fi absorbite şi hidrocarburile.

Procesele de absorbţie pot fi împărţite pe baza mecanismului de absorbţie în procese chimice sau fizice. În plus, există şi procese hibride, ce utilizează solvenţi pentru absorbţia chimică şi fizică.

În *procesele de absorbţie chimică*, solventul reacţionează cu H_2S şi alte specii pentru a forma noi compuşi complecşi, care sunt reţinuţi în solvent. Reacţiile au loc într-un turn de absorbţie, unde solventul şi gazele bogate în hidrogen sulfurat sunt contactate în contracurent (pe talere sau umplutură, la temperaturi scăzute, 25-40°C). Pentru eliberarea H_2S şi a celorlalţi compuşi absorbiţi se foloseşte un regenerator, operat la temperaturi mai mari (110-120°C) şi presiuni mai scăzute. Solventul este apoi răcit şi returnat la absorber. Cei mai comuni absobanţi chimici sunt soluţiile apoase de alcanolamine sau de săruri (carbonaţi alcalini).

Îndepărtarea H_2S şi a CO_2 folosind alcanolamine a fost brevetată în 1930 şi este cunoscută sub numele de procedeul GIRBOTOL. Fluxurile gazoase ce pot fi tratate prin acest procedeu pot să conţină mici cantităţi de COS şi CS_2, dar nu NH_3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

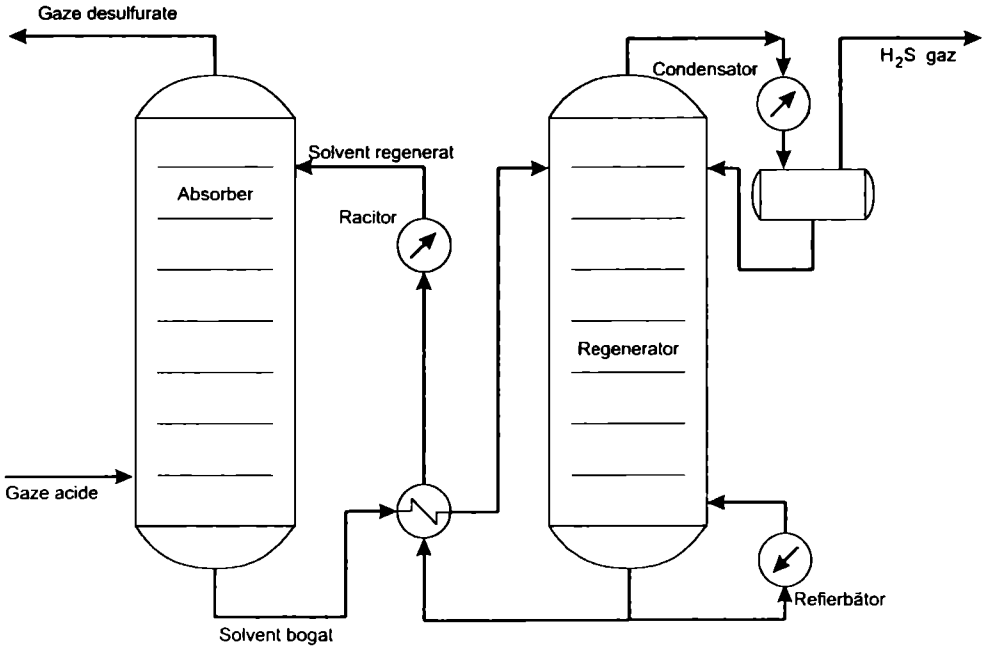


Figura 2.2. Instalație de absorbție chimică a H_2S.

Prima amină folosită pe scară industrială pentru eliminarea H_2S din gaze a fost trietanolamina (TEA). Studiile ulterioare au arătat că pentru îndepărtarea simultană a H_2S şi CO_2 din gaze folosirea unei soluţii de monoetanolamină (MEA) reprezintă calea cea mai convenabilă, deoarece MEA are capacitatea de aborbţie pe unitatea de masă cea mai ridicată, o reactivitate mai mare, preţ mai scăzut, stabilitate bună şi este mai uşor de regenerat. Însă în cazul în care gazele conţin COS (de exemplu gaze de rafinărie rezultate din procese de cracare), MEA prezintă dezavantajul că formează cu aceasta dietanoluree ($CO[NHCH_2CH_2OH]_2$), un compus stabil termic, ceea ce conduce la creşterea consumului de amină. De asemenea, MEA mai prezintă dezavantajul că este mai volatilă (are o presiune de vapori mai mare) şi deci pierderile prin vaporizare vor fi mai mari. Pentru reducerea acestor pierderi este necesară îndepărtarea MEA din gazul purificat de la coloana de absorbţie şi din gazul acid de la regenerator, prin spălare cu apă. Dacă H_2S şi gazele purificate trebuie să fie uscate în etapele ulterioare de prelucrare, atunci spălarea pentru îndepărtarea MEA se face cu di- sau trietilenglicol. De aceea, în cazul prezenţei sulfurii de carbonil, pentru îndepărtarea H_2S din gaze se folosesc soluţii de dietanolamină (DEA), care nu formează dietanoluree, iar presiunea ei de vapori este mai mică, deci şi pierderile prin vaporizare vor fi mai mici.

Aminele primare şi secundare sunt în general neselective faţă de H_2S şi CO_2, nerealizând adsorbţia preferenţială a unuia dintre ele. Aminele terţiare sunt selective. Deşi H_2S şi CO_2 au acidităţi similare, reacţiile cu aminele terţiare implică mecanisme diferite. Hidrogenul sulfurat, care este acid Brönsted, poate dona un proton şi reacţionează extrem de rapid cu amina. Dioxidul de carbon, care este acid Lewis cu o pereche de electroni dar fără proton, trebuie să reacţioneze mai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

întâi cu apa pentru a forma ionul HCO_3^-, care poate dona un proton, inainte de reacţia cu amina. Această diferenţă în cinetica reacţiei permite utilizarea aminelor terţiare pentru îndepărtarea preferenţială a H_2S faţă de CO_2 în gazele care conţin concentraţii mari ale acestuia din urmă.

La ora actuală se utilizează mai multe amine, dintre care cele mai utilizate sunt MEA, DEA, diglicolamina şi metildietanolamina (MDEA). Procesele cu amine se aplică în general atunci când concentraţia hidrogenului sulfurat în gazul alimentat este destul de mică (5-25 % molar), iar gazul tratat trebuie să aibă puritate mare (sub 4 ppmv H_2S).

Alegerea concentraţiei aminei se face de obicei în funcţie de efectul coroziunii şi de experienţa operării instalaţiei. În instalaţiile cu MEA se folosesc de obicei concentraţii de 5-20 % masă, ocazional mai mici (~ 10 %) sau mai mari. Folosirea unor concentraţii mai mici de etanolamină conduce la coroziuni mai mici ale echipamentului, datorită prezenţei în soluţia apoasă a unor concentraţii mai mici de compus al aminei cu H_2S sau CO_2. Folosirea unor concentraţii mai mari de amină reduce debitul de soluţie recirculată la coloana de absorbţie, şi deci preţul de cost al instalaţiei. Însă căldura de reacţie dezvoltată va duce la creşterea mai pronunţată a temperaturii în coloana de absorbţie, deci la creşterea presiunii H_2S şi la creşterea pierderilor de amină prin vaporizare. Din aceste motive, folosirea soluţiilor mai concentrate necesită cheltuieli mai mari.

Reacţiile de bază în proces sunt:

$$2\,RNH_2 + H_2S \rightleftharpoons (RNH_3)_2S \qquad (2.7)$$

$$(RNH_3)_2S + H_2S \rightleftharpoons 2\,RNH_3HS \qquad (2.8)$$

$$2\,RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (RNH_3)_2CO_3 \qquad (2.9)$$

$$(RNH_3)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,RNH_3HCO_3 \qquad (2.10)$$

Pentru realizarea procesului de chemosorbţie a hidrogenului sulfurat echilibrul reacţiilor trebuie deplasat de la stânga la dreapta, acest lucru realizându-se prin presiuni mai mari (peste 1 atm) şi temperaturi scăzute (25-40°C). Pentru regenerarea soluţiei de etanolamine simultan cu recuperarea H_2S, echilibrul trebuie deplasat spre stânga, prin operarea coloanei de desorbţie la presiuni scăzute (presiune atmosferică) şi temperaturi mai ridicate (110-120°C).

Coroziunea reprezintă o problemă foarte importantă în instalaţiile de îndepărtare a hidrogenului sulfurat. H_2S atacă oţelul ca un acid, cu formarea sulfurii de fier insolubile. Acest compus formează un strat pe suprafaţa metalului, care însă nu aderă compact şi nu oferă o protecţie satisfăcătoare la coroziune. Dacă în gaz există şi CO_2, acesta produce şi el coroziuni serioase, mai ales la temperaturi ridicate şi în prezenţa apei. Mecanismul coroziunii în acest caz constă în reacţia dintre fier şi acidul carbonic, cu formare de bicarbonat de fier. Prin încălzirea soluţiei CO_2 este pus din nou în libertate, iar fierul precipită sub formă de carbonat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Alţi componenţi din amestecul de reacţie pot reacţiona cu amina şi o pot degrada. Multe din aceste reacţii pot fi inversate prin încălzire, însă unii dintre produşii de reacţie nu pot fi descompuşi. Astfel, pentru a păstra concentraţia acestor compuşi nedoriţi la un nivel suficient de scăzut, soluţia trebuie purjată periodic şi o nouă cantitate de amină trebuie adăugată. Sursele principale de produşi de degradare sunt reacţiile cu CO_2, COS şi CS_2. În rafinării, gazele cu H_2S de la distilarea ţiţeiului în vid sau de la instalaţiile de cracare catalitică pot conţine O_2 sau SO_2, care formează săruri stabile termic cu soluţia de amină.

Pentru reducerea coroziunii în instalaţii şi păstratrea concentraţiei aminei se recomandă folosirea unor temperaturi mai mici la coloana de regenerare, împiedicarea pătrunderii oxigenului în sistem prin menţinerea unei perne de gaz inert în rezervoarele cu soluţie de amină, purificarea periodică a soluţiei de amină prin distilare şi filtrare şi folosirea unor inhibitori de coroziune.

Fiecare din aminele folosite astăzi industrial în instalaţiile de recuperare a hidrogenului sulfurat are anumite avantaje, dar şi dezavantaje. Cele ale MEA au fost subliniate anterior. La ora actuală DEA a înlocuit MEA şi este cel mai utilizat solvent amină. Există tehnologii (de exempu Elf Aquitaine) care permit utilizarea unor soluţii concentrate (până la 40 % masă DEA), ceea ce duce la viteze mai mici de recirculare, deci reduceri ale costului cu instalaţia şi utilităţile. Este mai rezistentă la degradare cu COS şi CS_2 decât MEA, dar este mai uşor degradată de CO_2.

Procesul cu diglicolamină (DGA) permite, de asemenea, utilizarea unor concentraţii mai mari (până la 60 % DGA) pentru reducerea vitezei de recirculare. Însă costurile mai mari cu solventul şi tendinţa de a absorbi hidrocarburi grele au limitat utilizarea acestui solvent.

Procesul bazat pe MDEA, o amină terţiară, oferă creşterea selectivităţii pentru H_2S. În plus, MDEA este mai rezistentă la degradare şi are o tendinţă mai scăzută de coroziune faţă de alte amine. Concentraţiile mari de solvent şi căldurile de reacţie mai mici faţă de MEA şi DEA duc la economii de energie şi la creşterea capacităţii de exploatare. Probleme mai mari există în privinţa formării sărurilor stabile termic şi din cauza costurilor mari ale solventului.

Solvenţii Exxon Flexsorb SE conduc la selectivităţi mari pentru H_2S datorită structurii lor moleculare. Aceşti solvenţi sunt amine secundare împiedicate steric. O moleculă voluminoasă este utilizată pentru a ecrana hidrogenul disponibil legat de azot şi pentru a preveni inserţia CO_2. Reacţia cu H_2S nu este sensibilă la structura aminei, astfel încât împiedicarea sterică duce la creşterea selectivităţii pentru H_2S.

Folosirea soluţiilor de săruri alcaline la eliminarea hidrogenului sulfurat din gaze se bazează pe reacţia reversibilă dintre sarea alcalină şi H_2S. În funcţie de condiţiile de temperatură şi presiune, reacţia se desfăşoară fie în sensul formării unui compus chimic între H_2S din gaz şi sarea alcalină din soluţie, fie în sensul descompunerii produsului chimic în H_2S şi sarea alcalină. Instalaţiile sunt

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

similare cu cele care folosesc soluţii de etanolamine: în coloana de absorbţie are loc reacţia de formare a compusului chimic la temperaturi scăzute şi presiuni ridicate, iar în coloana de regenerare are loc descompunerea produsului chimic la temperaturi ridicate şi presiuni scăzute. Se folosesc carbonat de sodiu sau de potasiu, fosfatul tripotasic, fenolatul de sodiu (săruri ale unor baze puternice cu acizi slabi), cele mai folosite fiind soluţiile de carbonat de sodiu sau de potasiu deoarece sunt disponibile la un preţ scăzut.

Procesul cu carbonat a fost dezvoltat iniţial folosind soluţii apose 25-30 % de K_2CO_3, pentru îndepărtarea H_2S şi CO_2:

$$K_2CO_{3\,(sol)} + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,KHCO_3 \qquad (2.11)$$

$$K_2CO_{3\,(sol)} + H_2S \rightleftharpoons KHCO_3 + KHS \qquad (2.12)$$

Metoda este în general utilizată pentru îndepărtarea concentraţiilor mari de gaze acide şi necesită deseori o a doua etapă de purificare cu alcanolamine pentru a obţine gradul de purificare dorit.

Iniţial, procesul realiza regenerarea soluţiei absorbante prin desorbţia H_2S cu aer cald la presiune mică. Din acest motiv, H_2S care părăsea coloana de regenerare nu putea fi recuperat. În plus, o parte din sulfura de potasiu se oxida la tiosulfat, care nu se regenera la desorbţie şi diminua capacitatea de absorbţie a soluţiei:

$$2\,KHS + 2\,O_2 \longrightarrow K_2S_2O_3 + H_2O \qquad (2.13)$$

De regulă, pentru regenerarea soluţiei de carbonat se foloseau debite de aer de 1,5-3 ori mai mari decât debitul de gaz nepurificat, în funcţie de gradul de absorbţie a H_2S. Ca urmare, concentraţia H_2S în aerul de la vârful coloanei de regenerare era de circa 2-3 ori mai mică decât în gazul de alimentare. Procedeul avea avantajul simplităţii constructive, dar şi numeroase dezavantaje: poluarea atmosferei prin eliminarea H_2S odată cu aerul de la coloana de regenerare, nevalorificarea H_2S desorbit, grad de purificare nu prea avansat.

Procesul a fost dezvoltat ulterior prin desorbirea H_2S în vid, la o presiune absolută de 0,13-0,17 bar, folosind ca agent de desorbţie aburul în locul aerului cald. În acest fel, după condensarea aburului din produsul de vârf al coloanei de regenerare, concentraţia H_2S rămâne suficient de mare ca acesta să poată fi folosit la fabricarea H_2SO_4. Rămâne însă problema depoluării apei rezultate din condensarea aburului, care conţine H_2S. Realizarea desorbţiei în vid reduce consumul de abur faţă de o instalaţie la presiune atmosferică, dar necesită aparatură de vid rezistentă la H_2S.

Au fost realizate mai multe procese care utilizează carbonat plus un activator, care poate fi DEA, acid boric sau o amină împiedicată steric. Rolul activatorului este de a accelera viteza de absorbţie, micşorând astfel dimensiunile absorberului şi regeneratorului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În condiţiile unei operări corecte se pot obţine radamente de eliminare a H_2S de 90-95 % pentru gaze de cocserie cu presiune mică. În cazul gazelor de rafinărie, cu presiune mai mare, există posibilitatea obţinerii unor randamente mai bune (peste 98 %).

Procesul de absorbţie a H_2S în soluţii de fosfat tripotasic a fost realizat ca alternativă la procesul de purificare cu alcanolamine, faţă de care are câteva avantaje:

- substanţa activă (fosfatul) este mult mai stabilă şi nu este volatilă;

- soluţia de fosfat este nemiscibilă cu hidrocarburile lichide, care ar putea lua naştere dintr-o condensare parţială a gazelor, sau cu amestecurile lichide de hidrocarburi când se urmăreşte eliminarea H_2S prin extracţie lichid – lichid;

- substanţa activă nu reacţionează cu COS şi nici cu alte impurităţi;

- procesul are o anumită selectivitate la absorbţia H_2S în prezenţa CO_2.

Din aceste motive procesul este folosit pentru gazele din rafinării (sau pentru eliminarea H_2S din fluxuri lichide de hidrocarburi), şi mai ales la gaze care conţin CO_2 într-un raport CO_2:H_2S mai mare de 4:1, urmărindu-se eliminarea practic totală a H_2S simultan cu o îndepărtare minimă a CO_2.

Reacţia de bază este:

$$K_3PO_4 + H_2S \rightleftharpoons K_2HPO_4 + KHS \qquad (2.14)$$

Instalaţia este similară cu cea de la procedeul Girbotol. Dacă în gazul supus purificării nu există CO_2, se pot folosi ca absorbant soluţii de fosfat de concentraţie 40-50 % masă, dar în cazul prezenţei CO_2 alături de H_2S concentraţia soluţiei nu trebuie să depăşească 32-35 %, pentru a se evita precipitarea bicarbonatului de potasiu şi înfundarea umpluturii din coloana de absorbţie.

Un alt proces de absorbţie chimică este cel care foloseşte o soluţie arseno-alcalină (procedeul Thylox). H_2S este absorbit într-o soluţie de tioarseniat de sodiu, iar la regenerarea absorbantului prin oxidare cu aer se obţine sulf elementar.

$$Na_4As_2S_6O + H_2S \longrightarrow Na_4As_2S_7 + H_2O \text{ (adsorbţie)} \qquad (2.15)$$

$$Na_4As_2S_7 + \tfrac{1}{2}\, O_2 \longrightarrow Na_4As_2S_6O + S \text{ (desorbţie)} \qquad (2.16)$$

Procedeul este însă extrem de toxic datorită compusului cu arsen.

Atunci când concentraţia H_2S în gaze este extrem de mică şi se doreşte îndepărtarea completă a acestuia, se poate utiliza absorbţia în soluţie de NaOH:

$$2\,NaOH + H_2S \longrightarrow Na_2S + 2\,H_2O \qquad (2.17)$$

În acest fel conţinutul de H_2S din gaz poate fi redus până la 1-2 ppm sau chiar mai puţin. Acest proces este însă ireversibil.

În timp ce absorbţia chimică se bazează pe reacţiile cu solventul pentru a reţine gazul acid în soluţie, *procesele de absorbţie fizică* exploatează solubilităţile gaz-lichid. Cantitatea ce poate fi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

absorbită de aceşti solvenţi este direct proporţională cu presiunea parţială a componenţilor acizi ai gazului. Pentru a favoriza absorbţia, deseori se utilizează temperaturi scăzute.

Instalaţia este similară cu cea de la absorbţia chimică, având un absorber şi un regenerator. Una dintre diferenţele majore faţă de absorbţia chimică este că solventul este regenerat în primul rând prin reducerea presiunii, deşi poate fi necesară şi încălzirea.

Se folosesc de obicei concentraţii mari de gaz acid absorbit în solvent, cu viteze mai mici de recirculare a solventului şi dimensiuni mai mici ale echipamentului, ceea ce constituie unul din avantajele-cheie ale proceselor de absorbţie fizică. În funcţie de solvent, pot fi absorbite şi alte componente ale gazului – CO_2, specii organice cu sulf, COS, CS_2, mercaptani, hidrocarburi grele – dacă sunt prezente în gaz în cantităţi considerabile. Hidrocarburile pun potenţiale probleme de operare în procesele ulterioare de recuperare a sulfului şi, de asemenea, absorbţia lor reprezintă o pierdere de produs (de obicei ele sunt componenţii principali ai fluxurilor gazoase, care trebuie purificate de H_2S).

Solventul poate fi ales pentru a îndepărta selectiv H_2S pe baza solubilităţilor gaz-lichid. De exemplu, procesul Selexol (dezvoltat de Union Carbide) foloseşte dimetileterul polietilenglicolului pentru a obţine selectivităţi mari pentru H_2S (mai solubil în dimetileterul respectiv de 8-10 ori decât CO_2). Metanolul rece (folosit în procedeul Rectisol) s-a dovedit un solvent selectiv pentru îndepărtarea gazelor acide, dar este neselectiv pentru H_2S în prezenţa CO_2. Dioxidul de carbon este însă îndepărtat uşor din soluţie prin reducerea presiunii, în timp ce pentru eliberarea H_2S este necesară încălzirea cu abur.

Alte procese care utilizează solvenţi fizici sunt Fluor Solvent (cu carbonat de propilenă), Purisol (cu n-metilpirolidonă), Sepasolv MPE (cu esteri oligoetilenglicol – metil izopropil).

Au fost dezvoltate mai multe *procese hibride*, care utilizează *solvenţi pentru absobţia fizică şi chimică*, în scopul obţinerii unui gaz purificat cu concentraţii foarte mici de H_2S remanent şi cu costuri scăzute ale regenerării solventului. Un exemplu este procesul Sulfinol (dezvoltat de Shell). Iniţial procesul s-a bazat pe o soluţie de diizopropanolamină (DIPA) - un solvent chimic şi Sulfolan (tetrahidrotiofendioxid) – un solvent fizic, la care se adăuga apă. Această compoziţie este cunoscută ca Sulfinol-D, cu 40 % DIPA, 40 % sulfolan şi 20 % apă. Prezenţa solventului fizic îmbunătăţeşte mult îndepărtarea compuşilor organici cu sulf. Noile formule au înlocuit DIPA cu MDEA şi sunt cunoscute ca Sulfinol-M. Utilizarea MDEA permite o selectivitate mai bună pentru absorbţia H_2S.

2.1.3. Procese de conversie

Cele mai multe din procesele de adsorbţie şi absorbţie îndepărtează H_2S din gaze sulfuroase, producând un flux de gaze desulfurate şi un flux bogat în H_2S. Pe lângă H_2S, acesta din urmă poate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

conţine alte specii co-adsorbite, care pot include CO_2, hidrocarburi şi alţi compuşi cu sulf. Procesele de conversie tratează fluxurile concentrate în H_2S pentru a recupera sulful, iar procedeul Claus este cel mai larg utilizat dintre ele. Chimistul C.F. Claus a dezvoltat în 1883 acest proces de oxidare catalitică directă a hidrogenului sulfurat la sulf elementar, cu aer, la presiune atmosferică:

$$H_2S + ½\ O_2 \rightleftharpoons H_2S + 1/n\ S_n \qquad (2.18)$$

Reacţia este puternic exotermă (ΔH^o_r = -222 kJ mol^{-1}), iar echilibrul reacţiei este puternic influenţat de temperatură:

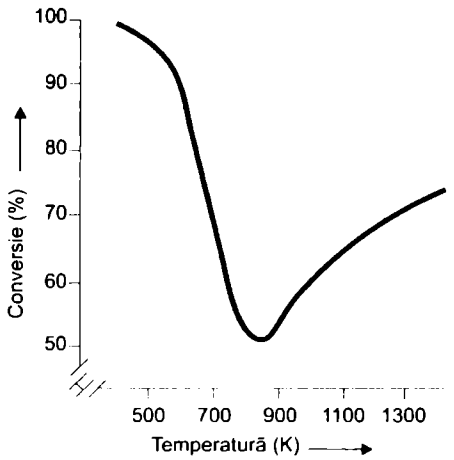


Fig. 2.3. Influenţa temperaturii asupra echilibrului reacţiei Claus (la 1 atm)

Conversia completă a hidrogenului sulfurat la sulf elementar se obţine la temperaturi sub 410 K. În intervalul de temperatură 410-830 K conversia scade la creşterea temperaturii deoarece sulful format nu mai este S_8 (la temperaturi scăzute), proporţia acestuia scăzând în favoarea S_6, S_4 şi, în special, S_2. Deoarece presiunea parţială a sulfului creşte foarte rapid cu temperatura, echilibrul reacţiei se deplasează din ce în ce mai mult spre stânga, micşorând conversia la echilibru.

La temperaturi mai mari de 830 K acest efect este stopat, sulful obţinut fiind sub forma S_2. Conversia creşte în acest domeniu de temperatură datorită descompunerii H_2S în elemente.

Există deci două domenii unde reacţia Claus poate avea loc:

- domeniul termic, pentru temperaturi mai mari de 830 K, în care conversia H_2S creşte cu creşterea temperaturii datorită disocierii termice a acestuia, atingând 75 % la 1300 K. În acest domeniu vitezele de reacţie sunt mari;

- domeniul catalitic, pentru temperaturi mai mici de 830 K. Conversia H_2S creşte cu scăderea temperaturii, reacţia fiind practic totală la temperatură ambiantă, dar viteza de reacţie scade treptat. În acest domeniu de temperatură este necesară prezenţa unui catalizator pentru a mări viteza de reacţie.

Principala problemă a procesului Claus a fost căldura mare degajată din reacţie, pentru obţinerea unei bune productivităţi fiind necesară eliminarea eficientă a acestei călduri. Având în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

vedere considerentele termodinamice ale reacţiei, procesul a fost substanţial modificat la sfârşitul anilor 1930 de către I.G. Farbenindustrie AG, fiind larg utilizat după 1950. Modificarea a constat în realizarea procesului în două etape:

- oxidarea directă a aproximativ 1/3 din cantitatea totală de H_2S, cu debit strict controlat (stoechiometric) de aer, într-un cuptor la 1000-1200°C:

$$H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow H_2O + SO_2 \qquad \Delta H^o_r = -519\ kJ\ mol^{-1} \qquad (2.19)$$

- reacţia dioxidului de sulf produs cu restul de H_2S:

$$2\ H_2S + SO_2 \longrightarrow 2\ H_2O + 3/2\ S_2 \qquad \Delta H^o_r = -146{,}5\ kJ\ mol^{-1} \qquad (2.20)$$

Etapa a doua are loc în prezenţa unui catalizator, la temperaturi joase (135-350°C). În condiţiile de reacţie, sulful obţinut există în echilibru între formele $S_2 - S_8$, distribuţia depinzând de temperatură şi de presiunea parţială a vaporilor de sulf. Acest proces în două etape este cunoscut ca *procesul Claus modificat*.

Influenţa impurităţilor din gaze. Aşa cum am menţionat, gazele alimentate la instalaţiile Claus conţin, pe lângă H_2S, şi alţi componenţi, în funcţie de sursă. Gazele naturale conţin deseori CO_2, acesta separându-se împreună cu H_2S în operaţiile de purificare a gazului natural. Deoarece procesele de purificare a gazelor constau de cele mai multe ori în procedee de absorbţie – desorbţie, gazele rezultate la desorbţie conţin H_2S, CO_2, vapori de apă, urme din absorbanţii folosiţi, precum şi hidrocarburi gazoase. În cazul gazelor provenite din industria petrolieră sau cocsochimică vor exista, de asemenea, NH_3 şi fenoli.

Apa, fiind unul dintre produşii rezultaţi la oxidarea H_2S, deplasează spre stânga echilibrul reacţiei Claus, ceea ce micşorează conversia. De exemplu, atunci când gazele conţin 30% vapori de apă, cantitatea de compuşi cu sulf rămaşi netransformaţi este cu 30% mai mare decât în cazul în care conţinutul de apă este de 5 %. Încercările de a îndepărta apa prin condensare înainte şi între etapele catalitice ale procedeului Claus au condus la obţinerea unui condensat coroziv ce conţine H_2SO_3, acizi politionici şi analogi. De aceea, este necesar ca gazele alimentate în procesul Claus să fie cât mai lipsite de vapori de apă. Gazul Claus conţine aprox. 30% (vol) apă, datorită faptului că aceasta este generată în proces.

Prezent în cantităţi apreciabile, dioxidul de carbon acţionează ca un diluant în reacţiile de oxidare a H_2S la SO_2 şi dintre H_2S şi SO_2, micşorând eficienţa conversiei prin scăderea presiunii parţiale a reactanţilor. Mult mai importantă este, însă, reacţia CO_2 cu H_2S în camera de combustie sau în reactor:

$$H_2S + CO_2 \rightleftharpoons COS + H_2O \qquad (2.21)$$

$$2\ H_2S + CO_2 \rightleftharpoons CS_2 + 2\ H_2O \qquad (2.22)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cantitatea totală de COS şi CS_2 ce rezultă este proporţională cu cantitatea de CO_2 din gazul iniţial. Constanta de echilibru a primei reacţii este de $3 \cdot 10^3$ la 300°C, dar scade cu temperatura, ajungând 0,1 la 1100°C. Pe lângă generarea nedorită de compuşi cu sulf ce pot rămâne netransformaţi în produsele de reacţie (până la 50% din gazele reziduale), se obţine din aceste reacţii apă, ale cărei efecte negative au fost deja menţionate.

Un conţinut scăzut de CO_2 în gazele cu H_2S permite menţinerea unei flăcări stabile în camera de combustie, ceea ce asigură o temperatură suficientă pentru a converti hidrocarburile eventual prezente la CO_2, fără formarea de negru de fum sau gudroane.

În scopul diminuării influenţei negative a CO_2 în proces, eforturile au fost îndreptate către realizarea unei absorbţii selective a hidrogenului sulfurat şi spre utilizarea unor catalizatori care să hidrolizeze CS_2 şi COS (reversul reacţiilor de formare). Pe un catalizator de alumină proaspăt, conversia COS este practic totală la 275°C, dar nu şi cea a CS_2. În plus, hidroliza COS este foarte sensibilă la dezactivarea catalizatorului. Reacţia este favorizată de temperaturi până la 300°C, având loc în special în primul reactor catalitic. În scopul promotării acestor reacţii, catalizatorii pe bază de TiO_2 sunt modificaţi cu sodiu sau potasiu (aprox. 2%), care se crede că acţionează prin mărirea bazicităţii catalizatorului şi creşterea cantităţii de apă adsorbită fizic, ceea ce accelerează reacţiile de hidroliză. Cantitatea optimă de sodiu sau potasiu rezultă din două procese antagonice: hidroliza COS şi CS_2 şi reacţia de sulfatare a catalizatorului, promotată la rândul ei de metalele alcaline.

Prezenţa amoniacului în gazele supuse oxidării catalitice în procesul Claus influenţează negativ performanţele instalaţiei în mai multe moduri:

- în camera de combustie este necesar aer suplimentar pentru arderea NH_3:

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ N_2 + 6\ H_2O \qquad (2.23)$$

Pentru fiecare volum de amoniac reacţionat sunt introduse în sistem trei volume de azot suplimentar (din aerul necesar arderii) şi două volume de produşi de reacţie, ceea ce are ca efect diluarea reactanţilor, cu scăderea vitezei de reacţie. În acelaşi timp, apa rezultată are şi ea influenţă negativă asupra conversiei;

- arderea amoniacului poate conduce la formarea de oxizi de azot, care catalizează oxidarea SO_2 la SO_3, ceea ce duce la probleme grave de coroziune în etapele de răcire a instalaţiei şi la efecte nedorite de sulfatare a catalizatorului. Există posibilitatea ca SO_3 să reacţioneze cu NH_3 nears sau nedescompus, iar sulfatul de amoniu format, alături de sulfura de amoniu şi carbonatul de amoniu eventual rezultate, să se depună în instalaţie, micşorând eficienţa transferului termic, dezactivând catalizatorul şi mărind pierderile de presiune.

Amoniacul este considerat un inconvenient dacă este prezent în gaz în concentraţii mai mari de 3 %.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Compuşii organici conţinuţi în gaze pot influenţa negativ procesul Claus astfel:

- prin diluarea produşilor de combustie, datorată azotului din aerul suplimentar de ardere, ca şi produşilor de ardere;

- prin mărirea cantităţilor de de COS şi CS_2 formate în gaze;

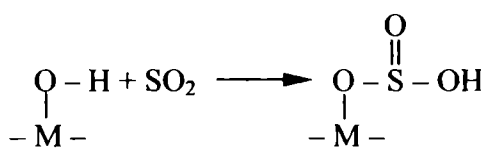
- prin creşterea temperaturii gazului efluent din camera de combustie la peste 1400°C, ceea ce poate conduce la avarierea instalaţiei de recuperare a căldurii din cuptor;

- prezenţa hidrocarburilor cu mai mult de cinci atomi de carbon, în condiţiile de temperatură şi deficit de oxigen, conduce la formarea negrului de fum, care se depune în instalaţie (micşorează transferul termic, activitatea catalizatorului şi măreşte pierderea de presiune) şi impurifică sulful produs. Formarea carbonului are loc şi atunci când gazele conţin produşi aromatici antrenaţi sau urme de solvent folosit în instalaţiile de absorbţie-desorbţie a H_2S.

Mecanismul reacţiei Claus. Studiile realizate au urmărit determinarea modului în care cei doi reactanţi (H_2S şi SO_2) se adsorb pe suprafaţa catalizatorului şi tipul de mecanism de reacţie: Eley-Rideal (unul dintre reactanţi adsorbit, celălalt în fază gaz) sau Langmuir-Hinshelwood (ambii reactanţi în fază adsorbită). Vom urmări pe rând felul în care reactanţii se adsorb şi apoi vom discuta mecanismul presupus al reacţiei Claus.

Pe suprafaţa catalizatorilor de alumină şi TiO_2 au fost observaţi prin metode gravimetrice centri de adsorbţie a SO_2 de tării diferite, căldura de adsorbţie variind în cazul aluminei de la 350 la 54 kJ mol^{-1} pe măsură ce gradul de acoperire a suprafeţei creşte. Numărul acestor centri creşte la creşterea temperaturii de activare a catalizatorului (fără să depăşească 900°C), pe măsură ce se formează noi centri de adsorbţie prin îndepărtarea grupelor OH de pe suprafaţă. Cantitatea de SO_2 care rămâne adsorbit pe alumina pură este de aprox. 2 molecule nm^{-2} la temperatura camerei şi poate ajunge la 3 molecule nm^{-2} pentru alumină cu un conţinut de 3% sodiu.

Tipul de intermediari ce se formează în urma adsorbţiei a fost studiat prin metode spectroscopice (IR, UV sau REP – rezonanţă electronică paramagnetică). Pe suprafeţe hidroxilate de alumină au fost observate cinci tipuri de specii adsorbite. Primul tip rezultă din reacţia SO_2 cu grupele OH de pe suprafaţă, cu formarea unor specii de tip bisulfit relativ stabile. Numărul lor este proporţional cu cantitatea de SO_2 adsorbit, ceea ce poate reprezenta o metodă de determinare cantitativă a acestor specii:



(2.24)

Un alt tip de specie rezultă prin adsorbţia SO_2 pe centrii bazici O^{2-}, fiind apoi transformată într-o specie SO_3^{2-} adsorbită pe suprafaţă; din adsorbţia SO_2 pe centrii acizi Lewis Al^{3+} izolaţi sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

grupaţi în clusteri rezultă alte două specii adsorbite, relativ stabile. Rezultate similare au fost obţinute pentru adsorbţia SO_2 pe suprafaţa TiO_2.

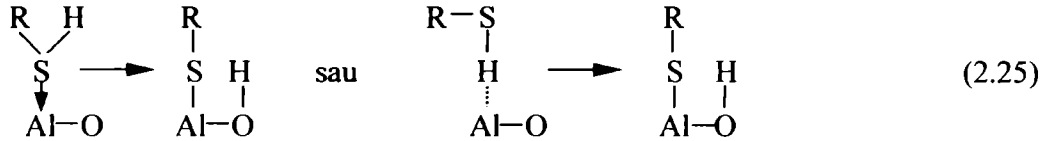
Studiile efectuate privind adsorbţia H_2S pe suprafaţa Al_2O_3 şi TiO_2 au demonstrat prezenţa a două tipuri de adsorbţie, unul disociativ şi altul nedisociativ, proporţia relativă a celor două tipuri de specii depinzând de proprietăţile acido-bazice ale materialului catalitic.

La 150°C alumina prezintă o capacitate de adsorbţie redusă pentru H_2S, iar căldura de adsorbţie scade rapid cu gradul de acoperire a suprafeţei, de la 135-145 kJ mol^{-1} la 55-65 kJ mol^{-1}. Din studii gravimetrice şi calorimetrice a fost dedusă apariţia adsorbţiei ireversibile pe centrii Lewis atunci când acoperirea suprafeţei este scăzută, iar la acoperiri mari o adsorbţie reversibilă, datorată formării de legături de hidrogen între atomul de sulf din H_2S şi grupele OH de pe suprafaţa aluminei.

La adsorbţia H_2S pe anatas sau rutil (TiO_2) au fost observate, de asemenea, două maxime de desorbţie, la 105 şi 315°C, care au fost din nou atribuite unor specii adsorbite pe două tipuri de centri. În cazul rutilului, la 275°C apare un maxim datorat desorbţiei apei din descompunerea H_2S pe un al treilea tip de centri.

Natura speciilor H_2S adsorbite a fost şi ea identificată prin studii spectroscopice, confirmându-se două moduri de adsorbţie pe alumină:

- adsorbţie disociativă, care conduce la formarea unor specii tiolat:



(2.25)

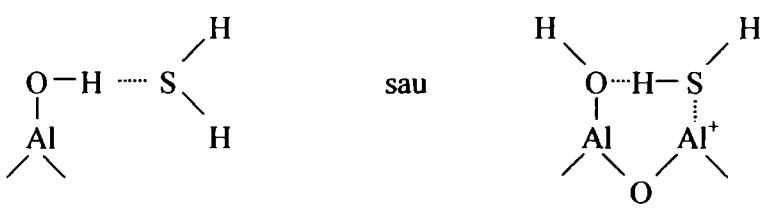
A fost observată de asemenea, substituţia ionilor de oxigen de pe suprafaţă cu ioni sulf:

$$H_2S + 2(O^{2-})_s \longrightarrow 2\,(OH^-) + (S^{2-})_s \qquad (2.26)$$

$$H_2S + (O^{2-})_s \longrightarrow H_2O + (S^{2-})_s \qquad (2.27)$$

Adsorbţia disociativă are loc probabil pe centri Al^{3+} puternic nesaturaţi.

- adsorbţie nedisociativă, prin interacţia cu ionii Al^{3+} izolaţi sau cu clusteri de Al, sau prin legături de hidrogen:

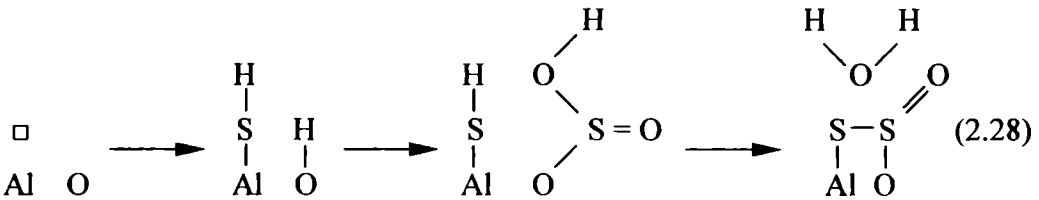


Aceleaşi două moduri de adsorbţie au fost propuse şi pentru adsorbţia H_2S sau RSH pe TiO_2. Ionii S^{2-} şi apa se formează probabil prin adsorbţia disociativă a H_2S, iar coordinarea H_2S pe centrii acizi Lewis Ti^{4+} dă naştere unor specii reversibile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În ceea ce priveşte coadsorbţia H_2S şi SO_2, literatura prezintă informaţii neconcludente. Dacă unii cercetători susţin că reacţia are loc între H_2S adsorbit şi SO_2 din fază gazoasă, cele mai multe rezultate experimentale sugerează contrariul, şi anume corelaţii între cantitatea de SO_2 chemosorbit pe suprafaţa catalizatorului şi activitatea catalitică, iar reacţia se produce cu H_2S în fază gazoasă, fapt susţinut şi de adsorbţia slabă a H_2S pe alumină şi TiO_2.

Pentru prima etapă a reacţiei Claus pe alumină dehidroxilată a fost propus un mecanism de eliminare a apei şi formare a primei legături S-S prin intermediul unei specii bisulfit:



(2.28)

Timp de mulţi ani activitatea catalizatorilor Claus a fost legată de bazicitatea lor sau de capacitatea lor de a dona electroni. Incorporarea unor ioni Na^+, care măresc bazicitatea catalizatorului, intensifică activitatea catalizatorului. Dimpotrivă, creşterea acidităţii Brönsted sau, în mai mică măsură, a celei Lewis, duc la scăderea activităţii catalitice. Aceasta scade şi atunci când se introduce o cantitate prea mare de sodiu, probabil prin formarea unor specii SO_2 nereactive. Astfel, pentru a maximiza activitatea, trebuie să existe un echilibru între centrii bazici şi cei acizi ai catalizatorului.

Chimismul procesului Claus este mult mai complicat decât cele trei reacţii descrise anterior. Acest lucru se datorează parţial câtorva reacţii secundare care au loc între compuţii cu sulf şi impurităţile prezente în gaz (inclusiv azotul din aerul de combustie), şi parţial existenţei diferitelor forme moleculare ale sulfului în stare de vapori (S_2, S_3,...S_8). Principalele reacţii secundare sunt:

$3/2\ S_2 \rightleftharpoons S_3$ (2.29)

$2\ S_2 \rightleftharpoons S_4$ (2.30)

$5/2\ S_2 \rightleftharpoons S_5$ (2.31)

$3\ S_2 \rightleftharpoons S_6$ (2.32)

$7/2\ S_2 \rightleftharpoons S_7$ (2.33)

$4\ S_2 \rightleftharpoons S_8$ (2.34)

$H_2S \rightleftharpoons ½\ S_2 + H_2$ (2.35)

La acestea se adaugă reacţiile deja menţionate între compuşii cu sulf şi impurităţile din gaze (vezi *Influenţa impurităţile din gaze*).

Catalizatori Claus. Bauxitele naturale au constituit catalizatorii primelor unităţi Claus. Foarte repede acestea au fost înlocuite cu bauxite activate, cu suprafeţe specifice de 50-200 $m^2\ g^{-1}$,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sau cu alumină activă. Deşi nu are performanţele aluminei, bauxita activată se sulfatează mai puţin şi mai lent în timpul funcţionării.

Catalizatorii utilizaţi la ora actuală pot fi împărţiţi în trei grupe principale în funcţie de utilizarea lor:

- catalizatori pe bază de alumină standard de puritate mare, ce pot fi folosiţi în oricare dintre etapele catalitice ale procesului Claus. Pentru aceşti catalizatori, hidroliza COS şi CS_2 se produce în proporţie de 90-95% doar atunci când catalizatorul este proaspăt şi temperatura de ieşire din primul reactor este de 315-360 °C;

- catalizatori de alumină promotată, compuşi în general din 85 – 95 % alumină şi cantităţi mici din alţi oxizi: SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O şi TiO_2, ca şi metale din grupele VI B şi VII B, în general cobalt şi molibden, care au rol de promotori. La concentraţii mari ale COS şi CS_2 în gazul care intră în instalaţie, promotorii sunt utilizaţi pentru prima etapă catalitică (uneori şi a doua şi/sau următoarele etape) deoarece promotează reacţiile de hidroliză pentru o perioadă lungă de timp şi sunt mai toleranţi la sulfatare;

- catalizatorii de TiO_2, cu un conţinut de minim 85 % TiO_2, care sunt utilizaţi mai ales pentru vitezele mari de hidroliză a COS şi CS_2, ca şi pentru conversiile mari în reacţia dintre H_2S şi SO_2 în prima etapă catalitică. Un avantaj important al acestor catalizatori este posibilitatea de operare a primului reactor catalitic la temperaturi mai scăzute, ceea ce asigură conversii mai mari.

Cele mai importante proprietăţi necesare unui catalizator Claus pot fi clasificate astfel:

- *suprafaţă specifică ridicată* – activitatea este direct proporţională cu numărul de centri activi accesibili pe suprafaţa internă şi externă; sunt utilizaţi catalizatori cu suprafeţe specifice de 200-400 $m^2 g^{-1}$;

- *distribuţie bună a volumului de pori* – sunt utilizate volume ale porilor în domeniul 0,25-1,00 $cm^3 g^{-1}$. Porii largi, cunoscuţi ca macropori, cu diametre mai mari de 75 nm, sunt cei mai importanţi pentru asigurarea unei difuzii mai rapide, a intrării şi ieşirii reactanţilor şi produşilor de reacţie spre şi dinspre regiunea de interior a microporilor. Ei permit, de asemenea, contaminanţilor cum sunt aminele sau alcanii să difuzeze prin granulele de catalizator şi mai puţin să se depună şi să blocheze suprafaţa, iar sulfului lichid rezultat din condensare să se desoarbă mai uşor;

- *stabilitate ridicată* – deoarece catalizatorii Claus au o reactivitate iniţială mare, lipsa de stabilitate datorită dezactivării rapide în condiţiile de reacţie ar constitui o problemă serioasă;

- *abraziune scăzută şi rezistenţă mecanică ridicată* – o rezistenţă ridicată la abraziune şi atriţie (sfărâmare) minimizează formarea prafului, care poate mări căderea de presiune în instalaţie şi poate înfunda condensatorul de sulf;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *formă şi mărime uniformă* – forma sferică s-a dovedit cea mai eficientă pentru aceşt catalizatori. Cu cât sferele sunt mai uniforme într-un anumit domeniu de mărimi, cu atât căderea d presiune în reactor va fi mai scăzută.

Dezactivarea catalizatorilor utilizaţi în procesul Claus se datorează mai ales pierderi suprafeţei active, fie datorită modificărilor structurii, fie datorită blocării centrilor activi Modificarea ireversibilă a structurii catalizatorului poate fi produsă de pierderea rezistenţe mecanice, sinterizare sau de modificări de fază datorate îmbătrânirii. Acestea nu pot fi evitate datorită faptului că rezultă din condiţiile utilizate în procesul industrial. Pe de altă parte dezactivarea poate apărea din modificările proprietăţilor acido-bazice pe suprafaţa catalizatorului datorate fie depunerilor de cărbune şi/sau sulf, fie otrăvirii. Cele mai des întâlnite cauze al dezactivării sunt:

- *îmbătrânirea termică normală* – în condiţii de operare normale, suprafaţa specifică scad treptat şi ireversibil într-o perioadă lungă de timp;

- *îmbătrânirea termică accelerată* – creşterea temperaturilor în reactor peste 475°C, datorit arderii necontrolate a sulfului sau hidrocarburilor, produce pierderi ireversibile ale suprafeţe specifice;

- *îmbătrânirea hidrotermală* – în prezenţa apei sau vaporilor de apă, în special la presiun parţiale mari ale apei şi la temperaturi ale stratului sub 175°C, poate să apară hidratarea ireversibil a suprafeţei;

- *blocarea porilor* – aminele, aromatele, hidrocarburile cu masă molară mare şi sărurile d amoniu tind să acopere suprafaţa exterioară a sferelor de catalizator în mod ireversibil, blocân astfel accesul la majoritatea centrilor activi de pe suprafaţa internă;

- *sulfatarea* – chemosorbţia SO_3, care rezultă din oxidarea sulfului sau a SO_2 în cazul în car în gaz există oxigen liber. Aceasta are loc pe ionii de oxigen sau pe grupele hidroxil de pe suprafaţ catalizatorului şi produce ocuparea cu sulfat a zonelor active de pe suprafaţă, fiind cauza cea ma des întâlnită a dezactivării. Pentru formarea ionilor sulfat pe suprafaţă au fost propuse dou mecanisme; unul are loc la temperaturi scăzute şi implică adsorbţia disociativă a H_2S cu formare d ioni S^{2-}, care apoi sunt oxidaţi de oxigen la ioni SO_4^{2-}; cel de-al doilea mecanism decurge l temperaturi ridicate (peste 200°C), prin oxidarea H_2S la SO_2, care se adsoarbe pe grupările hidroxi de pe suprafaţă ca ion bisulfit şi este apoi oxidat la ioni sulfat. Grupările sulfat împiedică reacţi Claus în măsură mai mare la temperaturi scăzute, acest tip de dezactivare fiind deci mult ma important în ultimul reactor. Acumularea de sulfat atinge totuşi un echilibru şi este parţia reversibilă în atmosferă cu exces de H_2S. La temperatura de 280-350°C la care are loc procesu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

egenerarea are loc foarte uşor pentru TiO_2, dar în cazul aluminei stabilitatea speciilor sulfat este ult mai mare şi regenerarea este mult mai dificilă;

- *condensarea sulfului* – chiar deasupra punctului său de rouă, sulful condensează în porii atalizatorului datorită condensării capilare, producând dezactivarea severă a catalizatorului. Totuşi, pre deosebire de otrăvirea ireversibilă cu hidrocarburi, condensarea sulfului este reversibilă la emperaturi ridicate.

În condiţii normale de operare, durata de viaţă a catalizatorilor Claus este de 3–5 ani. Pentru îmbunătăţi recuperarea sulfului şi a extinde viaţa efectivă a catalizatorului, unii producători ecomandă procedee de „reîntinerire" a acestuia. Prin creşterea temperaturii de operare şi/sau chimbarea raportului dintre H_2S şi SO_2 la intrarea în reactor la cel puţin 3:1 pentru o perioadă 1-2 ile, se realizează reducerea parţială a sulfatului şi îndepărtarea sulfului condensat. Arderea egenerativă, care până acum câţiva ani era o metodă acceptată pentru reîntinerirea catalizatorului, -a dovedit nepractică. Dacă teoretic această ardere controlată este eficientă, în practică nu pot fi vitate creşteri locale ale temperaturii, ce produc îmbătrânirea termică accelerată.

Procedee Claus industriale. Din punct de vedere al modului cum este condusă oxidarea H_2S sulf elementar, procedeele industriale se împart în:

- procedee de oxidare catalitică directă, în care H_2S este oxidat direct la sulf elementar în rezenţa unei cantităţi de O_2 (aer) bine dozate şi a unui catalizator;

- procedee de oxidare în două etape, cunoscute şi sub denumirea de *Claus modificat*.

Oxidarea catalitică directă (procedeul Claus într-o singură etapă). Deoarece oxidarea atalitică directă impune îndepărtarea continuă a căldurii degajate în reacţia de oxidare a H_2S pentru realiza şi menţine o bună productivitate a reactorului catalitic, procedeele într-o singură etapă au ost mai puţin dezvoltate, chiar abandonate. Există însă unele propuneri de utilizare a acestui rocedeu prin care se rezolvă problema eliminării căldurii de reacţie.

Utilajul principal al instalaţiei este reactorul tip schimbător de căldură, în care se limentează amestecul H_2S-aer. Reactorul conţine o serie de conducte de trecere prinse în două lăci tubulare. În interiorul conductelor se găsesc coşurile cu catalizator, iar prin spaţiul intertubular irculă apa de răcire. Sulful lichid este evacuat din reactor printr-o conductă.

Avantajul acestui procedeu este simplitatea lui constructivă, deci costul mai redus. Ca ezavantaje se pot enumera: necesitatea unui control foarte riguros al temperaturilor; realizarea unei onversii relativ scăzute, aprox. 90%; productivitatea redusă, datorită capacităţii mici de încărcare a atalizatorului, de 2-3 m^3 $H_2S/(m^3_{cat}$ h); concentraţia gazului alimentat trebuie să fie menţinută onstantă în timpul exploatării, şi anume aprox. 15% pentru gaze ce conţin CO_2 şi 25% pentru gaze ără CO_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din cauza acestor dezavantaje este mult mai răspândită folosirea oxidării catalitice directe ca etapă în cadrul proceselor de oxidare în două trepte. Totuşi, procesul a redevenit recent un punct de interes, ca metodă pentru tratarea fluxurilor gazoase cu H_2S care sunt prea sărace pentru prelucrarea prin procedeul Claus modificat.

Procedeul Claus modificat. Din considerente termodinamice şi energetice, oxidarea H_2S la sulf elementar este realizată în două etape:

a. etapa termică, în care la 1000-1200°C H_2S etse oxidat cu o cantitate insuficientă de aer sau de oxigen la SO_2:

$$2\ H_2S + 3\ O_2 \rightleftharpoons 2\ SO_2 + 2\ H_2O \qquad (2.36)$$

Cantitatea de aer introdusă este astfel calculată încât în gazele de ardere să rezulte un raport $H_2S : SO_2$ aprox. egal cu 2 : 1.

b. etapa catalitică, în care H_2S rămas reacţionează cu SO_2 format, în prezenţa unui catalizator, conform reacţiei:

$$2\ H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 3\ S + 2\ H_2O \qquad (2.37)$$

Această reacţie are loc şi în prima etapă, dar într-o măsură mai mică. Realizarea unei conversii ridicate pentru cea de-a doua reacţie implică folosirea unui catalizator şi a unor temperaturi de lucru apropiate de punctul de topire al sulfului.

Simultan cu aceste reacţii principale au loc şi reacţii secundare, datorate impurităţilor din gazul supus oxidării, reacţii ce conduc la formarea COS, CS_2, negrului de fum etc., compuşi care micşorează randamentul general de transformare.

Încercările de a realiza practic oxidarea gazelor cu H_2S într-o instalaţie care cuprinde arderea gazelor, răcirea şi transformarea catalitică nu au dat rezultate satisfăcătoare. Sulful format în camera de combustie şi în cursul reacţiei catalitice influenţează negativ echilibrul celei de-a doua reacţii, micşorând conversia. Rezultate bune s-au obţinut prin separarea sulfului după cuptorul de ardere şi prin folosirea a două sau mai multe etape catalitice, cu îndepărtarea sulfului prin condensare după fiecare etapă. Procesul este cunoscut sub numele de *Claus modificat.*

Gazul cu H_2S şi aerul se alimentează la cuptor (prevăzut cu un sistem de recuperare a căldurii), astfel dozate încât în amestec să rezulte un raport $H_2S:SO_2$ = 2:1. Factorii cei mai importanţi în operarea cuptorului sunt temperatura, compoziţia şi omogenizarea gazelor. Temperatura trebuie menţinută între 925°C (la valori mai mici apar probleme cinetice) şi 1600°C (la valori mai mari se intensifică mult formarea SO_3 şi NO_x şi se poate degrada zidăria refractară a cuptorului). Creşterea performantelor cuptorului (şi a capacităţilor de operare a instalaţiilor Claus) se poate realiza prin utilizarea aerului îmbogăţit în oxigen, care duce la creşterea temperaturii flăcării (important în cazul gazelor cu concentraţie mică de H_2S), creşterea vitezei de reacţie şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

scăderea timpului de rezidenţă a gazelor în cuptor (prin micşorarea volumului mare de gaz inert, azot, care trece prin sistem). O bună omogenizare a gazelor este foarte importantă, deoarece reacţiile decurg mai uşor.

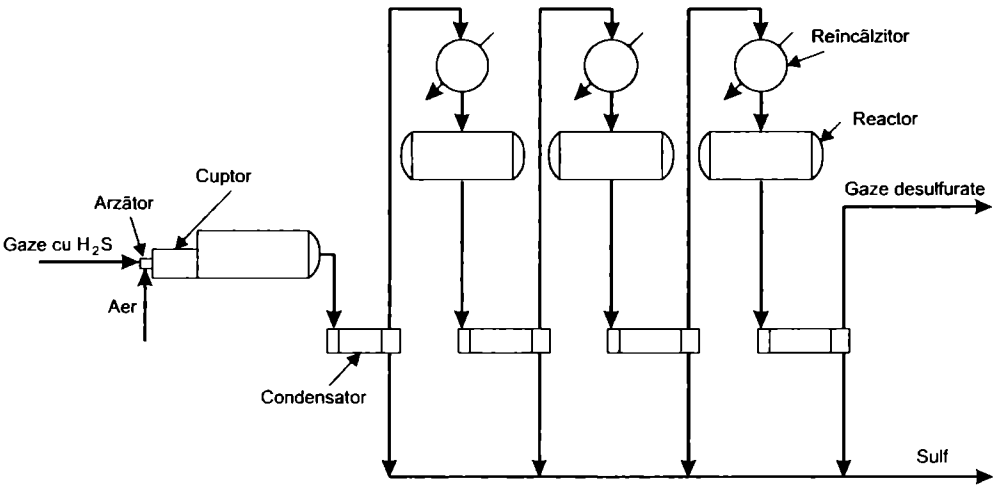


Figura 2.5. Instalaţia pentru procesul Calus modificat (în două etape).

Gazele rezultate în urma combustiei, cu temperatura de 1000-1200°C, trec prin sistemul de recuperare a căldurii, în care se răcesc până la 250-350°C, producând abur, şi apoi în condensatorul de sulf în care, la 130-180°C se separă sulful lichid. Acest sulf reprezintă, în general, 60-70% din sulful total din gaze.

În continuare, conversia H_2S se realizează prin oxidare cu SO_2 în reactoarele catalitice. Deşi conversia maximă se obţine în reacţia catalitică la temperatură scăzută, pentru hidroliza COS şi CS_2 sunt necesare temperaturi de cel puţin 230°C, deci gazele trebuie preîncălzite (în reîncălzitoare) la o temperatură de 250-350°C. După fiecare convertor catalitic se separă sulful prin condensare. Pe măsură ce cantitatea de H_2S şi SO_2 din gaze scade, temperatura de preîncălzire scade de la primul spre cel de-al treilea reactor, unde ajunge la 180-210°C.

Conversia totală poate atinge 98% dacă se utilizează trei reactoare catalitice. Restul de sulf este trimis în atmosferă după arderea gazelor finale într-un incinerator, sau este trimis la alte instalaţii pentru o purificare mai avansată.

Procedeul Claus modificat nu lucrează satisfăcător dacă gazul conţine mai puţin de 30% H_2S şi, în special, dacă gazul are mai mult de 5% hidrocarburi. Acestea duc la formarea negrului de fum, care se depune pe catalizator şi impurifică sulful format.

Există în momentul de faţă procedee derivate din Claus modificat, ce pot prelucra gaze cu H_2S ce conţin de la 8-10% la 100% H_2S. Procedeele ce prelucrează gaze cu cel puţin 50% H_2S sunt cunoscute sub denumirea de procedee cu curgere directă, şi se caracterizează prin faptul că întreaga cantitate de gaze ce conţin H_2S se introduce în camera de combustie, ele putând realiza o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperatură suficient de înaltă şi relativ stabilă prin ardere. Procedeele ce prelucrează gaze cu 8-50% H_2S sau cu mai mult de 50% CO_2 sunt cunoscute sub denumirea de procedee cu curgere ramificată, caracterizate prin aceea că numai o parte din curentul de gaze cu H_2S se trimite în camera de combustie pentru oxidare la SO_2, restul se amestecă cu curentul de gaze arse înainte de reactor. Aceste două variante ale procesului Claus modificat au fost perfecţionate continuu pentru mărirea randamentului de recuperare a sulfului şi pentru adaptarea la diferite caracteristici ale materiilor prime gazoase folosite.

Reacţia dintre H_2S şi SO_2 poate fi realizată şi în medii lichide, apoase sau neapoase. Mediul apos poate fi constituit din apă pură sau din soluţii de săruri (sulfaţi sau cloruri de Na, K, Mg Ca). Se obţin randamente de desulfurare de aprox. 85% la temperaturi de 20-30°C, dar acestea scad continuu dacă se încearcă recircularea mediului apos. În acelaşi timp, se constată o micşorare treptată a vitezei de sedimentare a sulfului, însoţită de o transformare în sulf coloidal. Studiile întreprinse au dovedit că cea mai mare parte a dificultăţilor apărute se datorează formării acizilor politionici. Pentru a preîntâmpina acest lucru, se lucrează la temperaturi de 45-65°C şi la un pH = 6-7 (nu mai mic de 6). Pentru creşterea randamentelor de recuperare a sulfului se realizează neutralizarea mediului lichid după separarea sulfului, înainte de recirculare. Foarte importantă este şi realizarea unei dispersii intime între amestecul gazos H_2S+SO_2 şi mediul lichid.

Totuşi, mediile apose nu permit realizarea unei conversii ridicate constante în timp, datorită influenţei apei asupra echilibrului reacţiei H_2S+SO_2. Pentru îmbunătăţirea conversiei au fost propuşi solvenţi organici hidroscopici (glicoli, esteri şi eteri glicolici etc.) sau solvenţi organici cu afinitate scăzută pentru apă, dar buni solvenţi pentru H_2S şi SO_2 (esteri neutri ai acidului fosforic, R_3PO_4, în care R poate fi un radical propil, n-butil, n-octil, fenil, o-cresil sau analogi) sau polietilenglicol, utilizaţi ca atare sau în amestecuri, lichizi la temperatura de absorbţie, în care se adaugă un catalizator. Temperatura de lucru este 20-80°C pentru a obţine o conversie cât mai mare.

Aceste medii lichide sunt indicate şi pentru gaze diluate în H_2S şi SO_2 (de ordinul 1% H_2S şi 0,5% SO_2). COS şi CS_2 din gazele reziduale Claus nu sunt afectate de proces şi contribuie direct la pierderi.

Purificarea gazelor reziduale de la instalaţiile Claus. Pe lângă cantitatea importantă de sulf conţinută, gazele reziduale reprezintă un adevărat pericol, datorită efectelor nocive asupra mediului înconjurător. Cantitatea de sulf emanată de la o instalaţie Claus reprezintă 2-3% din sulful introdus cu gazele la prelucrare. Pentru o instalaţie ce prelucrează 1000 t/zi H_2S, cantitatea emisă este de 20-30 t/zi, sau 40-60 t/zi gaze sulfuroase, aşa cum rezultă după incinerare. Restricţiile legislaţiilor pentru protecţia mediului înconjurător au impus necesitatea tratării acestor gaze, pentru a le micşora efectul nociv şi pentru recuperarea sulfului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Compoziţia gazelor reziduale depinde de numărul de etape catalitice din instalaţia Claus şi de natura şi durata de operare a catalizatorului. În general, gazele conţin COS (200-5000 ppmv), CS_2 (200-5000 ppmv), H_2S (0,3-1,5% vol), SO_2 (0,15-0,75% vol) şi vapori de sulf (la saturaţie la temperatura gazului). Mai mult de 25 de procese au fost dezvoltate pentru tratarea acestor gaze şi îmbunătăţirea recuperării sulfului.

Oxidarea la sulf elementar este unul din cele mai avantajoase procese de recuperare a sulfului din gazele reziduale, mai ales atunci când conţin cantităţi foarte mici de compuşi cu sulf. Mulţi catalizatori sunt eficienţi în acestă reacţie, dar marea majoritate promotează reacţii secundare cu formare de dioxid de sulf. Ca urmare, studiile efectuate au urmărit nu numai activitatea, ci şi selectivitatea acestor catalizatori. Au fost studiaţi cărbunele activ modificat cu $FeCl_3$, AgI sau KI, zeoliţi (cele mai bune rezultate fiind obţinute cu NaX şi NaY), oxizi metalici (TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2). Pentru cărbunii activi factorii determinanţi sunt mărimea şi distribuţia porilor, dar au dezavantajul că se dezactivează foarte rapid în urma condensării sulfului în pori. Dintre oxizi, TiO_2 şi ZrO_2 dau selectivităţi foarte bune. În schimb, alumina este foarte sensibilă la prezenţa apei, care micşorează conversia H_2S.

Două dintre reacţiile secundare trebuie evitate în mod deosebit pentru a menţine o selectivitate bună pentru sulf:

- oxidarea sulfului sau H_2S la SO_2, chiar în prezenţa unor presiuni parţiale mari ale oxigenului:

$$1/n\ S_n + O_2 \longrightarrow SO_2 \qquad (2.38)$$

$$H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O \qquad (2.39)$$

- reacţia Claus inversă, atunci când presiunea parţială a apei este mare:

$$3/n\ S_n + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2S + SO_2 \qquad (2.40)$$

Prin ambele reacţii se obţine SO_2, un compus care este mai stabil termodinamic decât sulful. Pentru a evita oxidarea sulfului, timpul său de staţionare în stratul catalitic trebuie să fie limitat. Din acest motiv, materialul catalitic trebuie să posede pori largi, care să faciliteze evacuarea vaporilor de sulf şi să evite condensarea lui în strat.

Catalizatorul care s-a dovedit cel mai eficient în oxidarea selectivă la sulf este oxidul feric pe suport de silice. Metoda de preparare este impregnarea umedă incipientă folosind drept precursor un compus chelat de fier, care să permită obţinerea unui strat epitaxial continuu neporos de Fe_2O_3 pentru acoperirea completă a suprafeţei aluminei. Pe această bază a fost dezvoltat procesul SUPERCLAUS, constând în înlocuirea catalizatorului din cel de-al treilea reactor catalitic Claus cu acest catalizator, care are rolul să oxideze H_2S direct şi selectiv cu O_2 la sulf elementar, cu o conversie totală a compuşilor cu sulf de 99-99,5%.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un alt tip de procese de tratare a gazelor reziduale sunt procesele ce lucrează sub punctul de rouă al sulfului, unul din acestea fiind SULFREEN (cu diverse variante comerciale). Procesele sub punctul de rouă al sulfului sunt bazate pe aceeaşi oxidare directă a H_2S la sulf elementar, cu o recuperare finală de peste 99%. După două reactoare Claus convenţionale este plasat un al treilea reactor catalitic, ce operează la 300°C pentru îndepărtarea COS şi CS_2 prin hidroliză. Gazele trec apoi printr-un reactor cu strat dublu de catalizator, primul în care are loc reacţia Claus, cel de-al doilea pentru transformarea prin oxidare directă a H_2S rămas netransformat. Ambele straturi operează în mod ciclic (reacţie – regenerare), reacţia fiind condusă la temperaturi între punctul de rouă al apei (90°C) şi cel al sulfului (140°C). Sulful produs este captat în sistemul de pori al suportului catalitic, iar regenerarea se face la aprox. 300°C, temperatură la care sulful este evacuat din catalizator şi recuperat într-un condensator. Trăsătura comună a acestor procese ce operează sub punctul de rouă este capacitatea catalizatorului nu numai de a adsorbi H_2S şi SO_2 din gazul prelucrat pentru a realiza reacţia Claus, ci şi aceea de a avea afinitate mare pentru sulful produs. Prin adsorbţia acestuia în porii catalizatorului scade presiunea lui parţială, ceea ce permite unor noi cantităţi de H_2S şi SO_2 să reacţioneze. Deoarece la aceste temperaturi scăzute vitezele de reacţie sunt mici, proprietăţile catalizatorului – în special macroporozitatea, suprafaţa specifică şi regenerarea – sunt foarte importante. Catalizatorul utilizat este în mod obişnuit alumină activată, cu proprietăţi similare celor ale catalizatorilor Claus.

Un proces care poate fi utilizat în locul procesului Claus sau doar pentru tratarea gazelor reziduale Claus este CLINSULF. Acesta constă într-un reactor special, cu răcire internă, în care au loc cele trei reacţii principale: oxidarea directă a H_2S la sulf, oxidarea H_2S la SO_2 şi reacţia Claus. Au fost obţinute rezultate foarte bune datorită catalizatorului foarte selectiv pentru prima reacţie.

O altă posibilitate pentru tratarea gazelor reziduale este reducerea compuşilor cu sulf la H_2S, prin hidrogenare catalitică, iar H_2S este apoi transformat în sulf elementar prin recirculare la instalaţia Claus. Hidrogenul provine în mod obişnuit din instalaţiile de reformare catalitică, iar procesul are loc la temperaturi între 300 şi 600°C, în funcţie de catalizatorii folosiţi (metale tranziţionale depuse pe SiO_2, Al_2O_3 etc.). Procesul SCOT (Shell Claus off-gas treatment) şi procesul Beavon fac parte din această categorie. Ele sunt similare, după hidrogenare gazele fiind răcite cu apă şi MDEA, etapă în care se produce absorbţia H_2S în MDEA. H_2S este apoi recirculat la instalaţia Claus. Procesele bazate pe hidrogenare măresc recuperarea sulfului la peste 99,8%.

O variantă a procesului Beavon înlocuieşte absorberul cu MDEA cu o instalaţie Stretford, în care H_2S este transformat în sulf elementar printr-un proces redox în fază lichidă. H_2S este absorbit şi apoi oxidat la sulf de o soluţie apoasă care conţine carbonat de sodiu, vanadat de sodiu şi un catalizator de oxidare – acid antrachinondisulfonic sau antrachinondisulfonat de sodiu. H_2S

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reacţionează cu Na_2CO_3 pentru a forma NaHS, iar aceasta este oxidată la sulf de către vanadatul de sodiu. Sulful se obţine sub formă de suspensie şi este separat prin filtrare sau centrifugare, iar soluţia sării de vanadiu este regenerată cu aer şi recirculată la absorber. Procesul Stretford a fost aplicat iniţial la tratarea gazelor cu conţinut mic de H_2S, dar utilizarea lui a fost limitată din cauza problemelor datorate utilizării vanadiului.

Procesele Lo-Cat şi Sulferox sunt alte procese redox în fază lichidă. Acestea au înlocuit agenţii de oxidare pe bază de vanadiu utilizaţi în procesul Stretford cu compuşi de fier. Pentru a aduce în soluţie complecşii organometalici se folosesc compuşi de chelare organici. Ca şi în cazul instalaţiilor Stretford, soluţia este regenerată prin contact cu aerul.

Ca alternativă la procesele de hidrogenare, gazele pot fi incinerate, cu transformarea tuturor compuşilor cu sulf în SO_2, care apoi fie este oxidat la SO_3 şi utilizat în fabricarea acidului sulfuric, fie se recirculă la instalaţia Claus.

2.2. Îndepărtarea dioxidului de sulf

Dioxidul de sulf este considerat a fi principala substanţă chimică gazoasă poluantă, fiind depăşit cantitativ şi ca efecte doar de praf. Practic, tot SO_2 rezultă din combustia compuşilor naturali cu sulf, fie sulf elementar, fie constituent al unui minereu sau material combustibil fosil (cărbune, petrol, şisturi bituminoase etc.). Condiţiile pentru oxidarea acestor materiale sunt diferite: sulful elementar şi piritele sunt arse pentru obţinerea SO_2 în procesul de fabricare a acidului sulfuric, minereurile metalice sunt prelucrate pentru extragerea metalelor (Zn, Cu, Pb), iar cărbunele şi petrolul sunt arse pentru producerea energiei. Aproximativ 70% din SO_2 emis în atmosferă este rezultatul arderii cărbunilor, 16% al arderii petrolului, 4% provine din rafinarea petrolului şi 10% din prelucrarea minereurilor cu sulf.

Principalele căi de reducere a cantităţilor de SO_2 emise în atmosferă prin procese de combustie (principala sursă de poluare) sunt:

a. Folosirea combustibililor cu conţinut redus de sulf. În funcţie de natura combustibililor, conţinutul de sulf poate depăşi 7% (masă) pentru cărbuni şi 1% în cazul petrolului. Combustibilii reziduali care provin din distilarea petrolului şi care conţin 1-3% sulf sunt mai scumpi decât cărbunele.

b. Înlocuirea surselor termice cu alte surse de energie. Înlocuirea surselor ce folosesc combustibili fosili cu centrale hidroelectrice şi nucleare ar rezolva cel mai bine problema poluării cu SO_2, dar prima variantă este limitată de condiţiile geografice, iar în cazul energiei nucleare pot să apară alte fenomene de poluare a mediului. În acelaşi timp, folosirea energiei solare sau eoliene nu este foarte extinsă, iar randamentele obţinute nu pot satisface cererea actuală de energie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c. Desulfurarea combustibililor înainte de ardere. La ora actuală există tehnologii ce permit reducerea conținutului de sulf, în funcție de tipul de combustibil și de forma în care se găsește sulful conținut. Desulfurarea petrolului și a fracțiunilor rezultate la distilarea sa se realizează prin hidrodesulfurare, sulful fiind transformat în H_2S, care este prelucrat în continuare la sulf elementar. Procedeul este însă scump pentru petrol ca atare, ceea ce ridică substanțial prețul combustibilului. În cazul cărbunelui, eficiența desulfurării este încă redusă și costisitoare.

d. Desulfurarea gazelor reziduale. Este metoda căreia i s-a acordat cea mai mare atenție, iar procesele pot fi grupate (ca și în cazul H_2S) în trei clase mari:

- procese de adsorbție
- procese de absorbție
- procese de conversie.

2.2.1. Procese de adsorbție

Dioxidul de sulf poate fi reținut, la fel ca H_2S, pe un start adsorbant solid. Se utilizează adsorbanți cu suprafață specifică mare care rețin selectiv SO_2 din amestecul de gaze, ajungând până la 50% din masa adsorbantului. După adsorbție urmează faza de desorbție, în care rezultă SO_2 concentrat, ce poate fi oxidat la SO_3 și folosit la obținerea H_2SO_4. Ca adsorbanți se utilizează cărbunele activ sau zeoliții sintetici. De exemplu silicalitul adsoarbe aprox. 40 mg SO_2 per gram la 25°C. S-a reușit performanța ca zeoliți modificați cu V_2O_5 să realizeze adsorbția la temperaturi scăzute, iar la desorbție SO_2 să fie oxidat la temperatură ridicată la SO_3. Un adsorbant eficient s-a dovedit și CuO, pe care SO_2 se adsoarbe cu reacție chimică, cu formare de sulfat de cupru. Materialul sulfatat poate fi regenerat prin reducere cu hidrogen, CO sau metan, cu formare de SO_2 și H_2S, ce trebuie apoi prelucrate pentru recuperarea sulfului.

2.2.2. Procedee de absorbție

Cele mai multe sisteme de desulfurare a gazelor reziduale se bazează pe absorbția SO_2 într-un solvent neregenerabil ce conține o sare alcalină. Sulful reținut nu este recuperat, iar pentru soluțiile de sulfit-sulfat alcaline există probleme de depozitare.

Există două metode principale de absorbție: metoda uscată și cea umedă. În metoda uscată, calcarul sau varul sunt injectate direct în gazele reziduale, sub formă pulverizată. În procedeele umede se obține o suspensie de var, care este apoi pusă în contact cu gazul rezidual. În unele cazuri se adaugă în suspensie oxid de magneziu, în proporție de 3-8%, pentru a mări alcalinitatea suspensiei și pentru a crește eficiența îndepărtării SO_2. Procedeele umede se utilizează în cazul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

concentraţiilor mari de dioxid de sulf în gaze, sau atunci când este necesară o eficienţă mare a îndepărtării.

Procesele umede cu $CaCO_3$ şi var sunt cele mai comune sisteme de desulfurare a gazelor uscate. SO_2 este absorbit din gaz la contactul cu o suspensie apoasă de calcar şi var, formând sulfit de calciu care, prin reacţie cu excesul de oxigen din gaz, duce la sulfat de calciu. Nămolul obţinut este deshidratat şi apoi depozitat. Pentru ca reacţia de oxidare a sulfitului să fie aproape completă se utilizează o a doua etapă de oxidare, în care oxigenul este furnizat din exterior:

$$2\ CaCO_3 + 2\ SO_2 + 4\ H_2O + O_2 \longrightarrow 2\ CaSO_4 \cdot 4\ H_2O + 2\ CO_2 \qquad (2.41)$$

În procesele de absorbţie umedă pot fi utilizaţi şi alţi reactivi, dar în mod obişnuit aplicarea este limitată de costurile ridicate.

Procesul dublu alcalin foloseşte două etape. SO_2 este adsorbit de către o soluţie de sulfit de sodiu sau sulfat de aluminiu într-un turn de spălare. Reactivul este regenerat prin reacţie cu var sau calcar, care formează suspensia de sulfit de calciu. Avantajul acestui proces dublu alcalin este separarea etapelor de adsorbţie şi formare a supensiei. Au fost utilizaţi şi alţi reactivi cu sodiu, între care carbonatul şi hidroxidul de sodiu.

O varianţă a absorbţiei fără regenerare este procesul de uscare prin pulverizare. Suspensia de var este pulverizată într-un turn, unde contactează în contracurent gazul uzat. SO_2 este adsorbit, iar apa din nămol se evaporă pe măsură ce sulfitul-sulfatul de calciu se colectează sub formă de pulbere la baza turnului. Procesul necesită investiţii mici, dar este mai puţin eficient decât absorbţiile obişnuite.

Au fost, de asemenea, dezvoltate procese de absorbţie cu regenerare. În aceste procese, solventul eliberează SO_2 într-un regenerator şi apoi este reutilizat în absorber. Unul din procesele de acest tip este Wellman-Lord, în care eficienţele de îndepărtare a SO_2 ajung la 95-98%. Gazele sunt prespălate cu apă, apoi sunt puse în contact cu o soluţie de sulfit de sodiu, într-un absorber. SO_2 se absoarbe în soluţie cu reacţie:

$$Na_2SO_3 + H_2O + SO_2 \rightleftharpoons 2\ NaHSO_3 \qquad (2.42)$$

Pentru a inversa reacţia de formare a sulfitului acid de sodiu şi eliberarea SO_2 se utilizează un evaporator-cristalizor. Sulfitul de sodiu regenerat, care cristalizează din soluţie, este redizolvat şi recirculat la absorber. Ca produs se obţine un flux concentrat de SO_2.

Au fost dezvoltate procese similare şi cu alţi solvenţi, de exemplu fosfat de sodiu.

2.2.3. Procese de conversie

Există mai multe opţiuni pentru prelucrarea fluxurilor concentrate de SO_2. Una este lichefierea şi utilizarea ca SO_2 lichid, celelalte sunt transformarea în sulf elementar sau în acid

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sulfuric. Procesele de conversie, fiind catalitice, sunt mai avantajoase decât cele menţionate anterior deoarece nu necesită utilaje masive şi nici regenerarea rectanţilor sau depozitarea produselor secundare. Ele au fost însă mai puţin dezvoltate, datorită lipsei datelor despre chimismul proceselor în condiţii de concentraţii scăzute şi despre modul în care acţionează catalizatorii în aceste condiţii. În amestecul de gaze care trebuie purificat, SO_2 se află în cantitate mult mai mică decât alte gaze, cum sunt O_2, N_2, vapori de apă etc., ceea ce necesită activităţi şi selectivităţi deosebite pentru catalizatori.

SO_2 poate fi redus catalitic cu un gaz reducător pentru transformarea în sulf elementar. S-au obţinut eficienţe de peste 96% cu un singur reactor şi peste 99% folosind mai multe reactoare în serie.

Unul dintre gazele reducătoare studiate pentru acest proces este CO. Reducerea SO_2 cu CO:

$$SO_2 + 2\,CO \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,S_2 + 2\,CO_2 \qquad (2.43)$$

are mai multe avantaje: procesul este uscat, în gaz pot exista cantităţi mari de CO (de exemplu în gazele de la arderea cărbunilor) şi se realizează într-o singură etapă. Din punct de vedere temodinamic, pentru un amestec stoechiometric de CO şi SO_2 la 400°C tot sulful se găseşte sub forma S_2. Dioxidul de sulf poate fi redus la sulf elementar şi cu metan, folosind drept catalizatori sulfuri metalice (FeS, MoS_2 sau WS_2), dar prezenţa CO în multe gaze de ardere face ca reacţia cu acesta să fie mai avantajoasă.

Deoarece pot exista reacţii secundare nedorite, ca de exemplu:

$$CO + \tfrac{1}{2}\,S_2 \longrightarrow COS \qquad (2.44)$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (2.45)$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\,S_2 \longrightarrow H_2S \qquad (2.46)$$

catalizatorul trebuie să fie foarte selectiv pentru reacţia de reducere a SO_2. Catalizatorul de cupru pe alumină, de exemplu, nu realizează îndepărtarea SO_2 în proporţie mai mare de 70%, datorită formării de sulfură de carbonil, a cărei formare este catalizată de sulfurile metalice formate pe suprafaţă.

Eficienţa îndepărtării dioxidului de sulf este optimă pentru mulţi catalizatori de tip perovskit (de exemplu $La_{1-x}Sr_x5CoO_3$) la raport $CO:SO_2 = 1$ şi scade la valori mai mici datorită reacţiei incomplete a SO_2, iar la valori mai mari datorită formării de COS prin reacţia cu sulful deja format. Prezenţa oxigenului în gaze nu deranjează, chiar la concentraţii mari, dacă există suficient CO pentru a reacţiona cu acesta. Apa prezentă în gaze duce la formarea de H_2S, dar în concentraţii relativ scăzute.

Procesul Bio-FGD (flue gas desulfurization) transformă SO_2 în sulf prin reducere umedă. SO_2 gaz şi o soluţie de NaOH sunt contactate într-un absorber, cu formare de sulfit de sodiu. O

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

bacterie reducătoare de sulfat transformă Na_2SO_3 în H_2S într-un reactor biologic anaerob. Într-un al doilea bioreactor, H_2S este transformat în sulf elementar de Thiobacilli. Sulful din al doilea reactor aerob este separat de soluție și prelucrat sub formă de sulf solid sau lichid. Procesul ajunge la o recuperare a sulfului de 98%.

O oarecare dezvoltare au cunoscut procesele de oxidare catalitică a SO_2, cum este procesul brevetat de Haldor Topsoe, care transformă SO_2 în H_2SO_4. SO_2 este oxidat la SO_3 pe un catalizator de V_2O_5, iar SO_3 hidrolizează la H_2SO_4 într-un condensator tubular din sticlă. O altă posibilitate este spălarea gazelor cu NH_3 după reactorul de oxidare, iar sulfatul de amoniu format se îndepărtează în stare solidă. O variantă mai recentă a procesului este cuplată cu o tehnologie de îndepărtare a NO_x. Procesul SNOX tratează fluxuri care conțin NO_x și SO_2 simultan. Înainte de reactorul de oxidare a SO_2, gazul reacționează catalitic cu NH_3 injectat pentru a transforma NO_x în N_2 și apă, iar eficiența ajunge la 95%.

Alte procese de oxidare folosesc cărbune activ, care catalizează reacția dioxidului de sulf adsorbit cu oxigen cu formare de SO_3. Acesta este chemosorbit puternic pe suprafață și se desoarbe doar prin adiția de apă, când formează acid sulfuric, care este adsorbit mai slab. Regenerarea cărbunelui activ se face apoi prin spălarea stratului cu apă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Depoluarea fluxurilor gazoase ce conţin oxizi de azot

Poluarea atmosferei cu oxizi de azot ridică multe probleme, cum sunt ploile acide (implicate în distrugerea vegetaţiei, acidifierea apelor din lacuri şi râuri, corodarea materialelor de construcţie), formarea smogului fotochimic în amosfera marilor aglomerări urbane, distrugerea stratului de ozon din stratosferă şi probleme respiratorii persoanelor cu sensibilitate ridicată. Activităţile umane au dus la creşterea emisiilor de oxizi de azot în asemenea măsură încât poluarea nu mai este limitată la scară naţională, ci este planetară.

Sursele de NO_x sunt atât naturale, cât şi antropogene. Sursele naturale sunt reprezentate de degajarea din sol datorată activităţii bacteriilor, incendiilor din zonele împădurite sau fulgerelor. Sursele antropogene includ surse staţionare (arderea la temperaturi înalte a combustibililor fosili), surse mobile (transportul) şi alte surse staţionare (de exemplu, procesele chimice cum sunt producerea acidului azotic, acidului adipic, glioxalului, caprolactamei etc.). Deşi au pondere mai mică decât emisiile din surse naturale, emisiile antropogene sunt mai periculoase, deoarece sunt localizate şi conduc la concentraţii mari de NO_x în aer. Mai mult de 95% din emisiile antropogene de NO_x apar din transport (49%) şi instalaţii de producere a energiei electrice (46%). Trebuie însă subliniat faptul că sursele globale de NO_x nu sunt distribuite uniform pe glob, emisiile majore fiind semnalate în emisfera nordică, între 30 şi 60° latitudine, unde arderea combustibililor, transportul auto şi aerian, ca şi emisiile din sol (datorită faptului că majoritatea terenurilor cultivate se află în emisfera nordică) sunt mai intense.

Tabelul 3.1 prezintă compoziţia gazelor arse de la arzătoarele alimentate cu diferiţi combustibili.

Tabelul 3.1. Compoziţia tipică a gazelor arse de la arzătoare alimetate cu diferiţi combustibili fosili

Combustibil	NO_x ppm	SO_2 ppm	SO_3 ppm	O_2 %vol	H_2O %vol	CO_2 %vol	Praf mg/m^3
Gaz natural sau LPG	50-130	<1	<1	2-8	2-18	10-12	0
Benzină	40	15	<1	15	5	5	0
Motorină cu conc. mică de sulf	100-160	80-150	3-5	1-3	6-10	10-15	20-60
Motorină cu conc. mare de sulf	200-250	1000-1300	30-40	2-7	8-10	10-15	50-200
Cărbune	200-250	300-3000	20-40	3-5	8-10	10-15	$15 \cdot 10^3$-$25 \cdot 10^3$

Compoziţia depinde în primul rând de tipul de combustibil. Gazele arse de la arzătoarele alimentate cu fracţiuni grele sau cu cărbuni conţin o cantitate destul de mare de oxizi de sulf şi praf,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care se cunoaşte că produc dezactivarea catalizatorilor în procesele ulterioare de prelucrare. În plus, oxizii de sulf, în special SO_3, produc coroziuni majore în instalaţii.

La arderea combustibililor se formează NO şi NO_2, aflate la echilibru:

$$NO + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons NO_2 \qquad (3.1)$$

La temperaturi de peste 1000 K echilibrul reacţiei este complet deplasat spre stânga, ceea ce determină formarea predominantă a NO (peste 95%) în procesele de ardere.

Se acceptă, în general, că formarea NO_x decurge prin trei mecanisme:

1. *formarea termică* a NO_x, prin mecanism radicalic înlănţuit:

$$O_2 + M \rightleftharpoons 2\,O + M \qquad k = 2{,}5 \cdot 10^{11} \cdot T^{1/2} \exp(-118/RT)\ cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (3.2)$$

$$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N \qquad k = 10^{13{,}8} \cdot \exp(-75/RT)\ cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (3.3)$$

$$O_2 + N \rightleftharpoons NO + O \qquad k = 10^{13{,}5} \cdot \exp(-7{,}9/RT)\ cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (3.4)$$

unde M poate fi orice moleculă care poate acţiona ca agent de transfer de energie. Reacţia (3.4) este mult mai rapidă decât reacţia (3.3). Concentraţia NO_x format termic depinde exponenţial de temperatură, iar la valorile caracteristice pentru arderea combustibililor (1800 K sau mai mari) concentraţia de echilibru a NO depăşeşte 1500 ppm. La peste 1800 K timpul de stabilire a echilibrului (4-20 s) este apropiat ca valoare de timpul de rezidenţă a gazelor în zona de combustie.

2. *formarea rapidă* în flăcări bogate în hidrocarburi, prin reacţia azotului cu radicalii de hidrocarburi:

$$N_2 + CH \longrightarrow HCN + N \qquad (3.5)$$

$$N + OH \longrightarrow H + NO \qquad (3.6)$$

Spre deosebire de mecanismul termic, prin acest mecanism se formează NO_x la temperaturi mult sub 1600 K.

3. *formarea din combustibil*, prin oxidarea compuşilor care conţin azot. În mod obişnuit, conversia acestor compuşi la NO_x depinde doar în mică măsură de tipul de compus cu azot. Acest fapt conduce la concluzia că procesele de oxidare pentru aceşti compuşi apar prin mecanisme similare, prin formarea aceloraşi intermediari, sau a unora analogi. În cele mai multe cazuri, în timpul oxidării azotul legat se transformă aproape complet în HCN în zona de reacţie din flacără. La timpi de rezidenţă mai mari, concentraţia HCN scade pe seama transformării în N_2 şi NO_x. Dacă flacăra este reducătoare (ardere bogată), se poate forma şi amoniac. Schema generală de transformare este:

$$\text{Compuşi cu azot în combustibil} \longrightarrow HCN \longrightarrow NH_x \begin{cases} \nearrow NO \\ \searrow N_2 \end{cases} \qquad (3.7)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Parametrii principali care influenţează formarea NO_x din azotul legat sunt conţinutul de azot din combustibil, raportul aer/combustibil (α) şi temperatura.

Concentraţia maximă de NO_x apare în mod obişnuit la α = 1,1-1,2 şi tinde să scadă brusc pe măsură ce α se apropie de valoarea 1,0. Scăderea concentraţiei NO_x la $\alpha < 1,1$ se datorează reducerii NO_x cu hidrocarburi. Datorită lipsei de oxigen, azotul din combustibil se va transforma în N_2, HCN şi NH_3. Influenţa temperaturii este mai puţin importantă în acest caz.

Contribuţiile relative ale celor trei mecanisme de formare a NO_x depind de tipul de combustibil, de tehnologia de ardere şi de temperatură. Pentru combustibilii aşa-numiţi puri, şi anume gaz natural şi distilate de petrol cu conţinut scăzut de azot, formarea NO_x este datorată aproape complet mecanismului termic. Arderea cărbunelui, care poate conţine până la 2% azot legat, la temperaturi scăzute poate conduce la formarea preferenţială a NO_x din combustibil. Contribuţia NO_x format prin mecanismul rapid în timpul arderii oxidante (bogată în oxigen) a combustibililor este relativ mică.

Pentru a obţine emisii scăzute de NO_x se pot utiliza mai multe metode, ca şi în cazul emisiilor de dioxid de sulf rezultate din procese de ardere. Una dintre acestea este utilizarea unui combustibil cu conţinut scăzut de azot (şi sulf) în locul celor care au concentraţii ridicate de astfel de compuşi. Această schimbare a combustibilului este frecvent utilizată în Olanda, de exemplu, unde centralele electrice trec de pe fracţiuni petroliere pe gaze naturale în zilele când se observă concentraţii mari de oxizi de azot şi oxizi de sulf în atmosferă. Totuşi, aceasta este mai degrabă o soluţie pe termen scurt a problemei. O alternativă este pre-tratarea combustibilului pentru îndepărtarea compuşilor cu azot înainte de ardere, micşorând emisiile de NO_x din combustibil. Această metodă este însă neutilizată, în practică fiind folosite alte metode pentru controlul NO_x, metode ce sunt discutate în continuare.

Metodele ce sunt utilizate pentru scăderea conţinutului de NO_x în gazele arse pot fi împărţite în două grupe: măsuri primare (ce implică controlul producerii NO_x în timpul arderii) şi măsuri secundare (care realizează eliminarea oxizilor de azot din gaze după ce aceştia au fost produşi).

3.1. Măsuri primare

Măsurile primare cuprind modificări în proiectarea camerei de ardere şi a arzătorului, ca şi modificarea tehnologiei de ardere. Sunt incluse, de asemenea, metodele speciale de ardere, cum sunt arderea în strat fluidizat şi combustia catalitică (fără flacără). Acest tip de metode sunt utilizate pe scară largă, deoarece sunt relativ ieftine în comparaţie cu alte metode, dar (cu excepţia combustiei catalitice) au eficienţe de maxim 60-70% în prevenirea formării oxizilor de azot.

Pentru limitarea formării NO_x prin mecanismul termic se pot lua următoarele măsuri:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- scăderea temperaturii de ardere (temperatura flăcării) prin injecția de apă sau abur în flacără, scăderea temperaturii de preîncălzire a aerului sau recircularea unei părți (20-40%) din gazele arse în aerul introdus pentru ardere;
- scăderea timpului de rezidență a gazelor în camera de ardere;
- scăderea concentrației oxidantului (scăderea valorii α).

Formarea NO_x din combustibil, care depinde doar în mică măsură de temperatura din camera de ardere, poate fi suprimată doar prin scăderea concentrației oxigenului, și anume prin operarea în exces mic de oxigen sau prin arderea în trepte.

Această din urmă metodă se bazează pe arderea în flăcări reducătoare în zona primară, ceea ce micșorează atât concentrația de oxigen, cât și temperatura în zona flăcării, limitând astfel formarea NO_x termic și din combustibil. În zona secundară este furnizat aer suplimentar pentru arderea combustibilului nears. Este utilizată și o variantă a acestei metode, conform căreia este introdus un exces de combustibil în flacără pentru a reduce NO_x la N_2, iar în zona secundară este introdus aer suplimentar pentru arderea combustibilului suplimentar. Această metodă reduce formarea NO_x cu 20-50%.

Astfel, îmbunătățirea tehnologiei de ardere în flacără și diferitele modificări ale arzătorului sau camerei de ardere ajută la scăderea cantității de NO_x format în instalațiile de ardere. Totuși, utilizarea acestor metode este limitată. Procedee ca scăderea excesului de aer la combustia în două trepte conduc la un conținut ridicat de CO, funingine și hidrocarburi cu efect cancerigen în gazele arse, ca și la o ardere instabilă.

Reduceri mai mari ale cantităților de NO_x format pot fi atinse prin utilizarea metodelor speciale de ardere. Una din metodele promițătoare pentru controlul NO_x este utilizarea unui strat fluidizat de particule inerte, de exemplu nisip cuarțos, la temperaturi scăzute, pentru arderea combustibilului. În prezent această metodă este utilizată mai ales pentru arderea cărbunilor de calitate inferioară, mai rar pentru combustibili gazoși sau lichizi. Utilizarea stratului fluidizat permite scăderea temperaturii de ardere stabilă a combustibililor până la aprox. 1300 K și suprimarea formării NO_x termic. Concentrații tipice ale NO_x în arderea în strat fluidizat sunt: 15 ppm pentru gaz natural, 70-120 ppm pentru combustibil lichid și 200-450 ppm pentru cărbune. Concentrațiile mai mari obținute în arderea cărbunilor sunt datorate contribuțiilor azotului din combustibil, care se transformă în NO_x chiar și la temperaturi sub 1100 K. Metanul nu este ars complet, iar o parte mare din combustibil arde în bulele de gaz. La temperatură scăzută și în condiții de exces de aer apar scăpări de combustibil nears, cu formare de funingine și cocsarea particulelor din strat. Dacă metoda se aplică în combinație cu arderea în două trepte este posibilă scăderea și mai pronunțată a concentrației oxizilor de azot, dar se obțin concentrații mai mari de CO. Există studii în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care stratul de material inert este înlocuit cu unul de particule catalitice, deci arderea va avea loc în strat fluidizat de catalizator.

O reducere considerabilă a concentrației NO_x se obține prin arderea catalitică a combustibilului. Aceasta diferă radical de arderea în flacără prin faptul că are loc combustia fără flacără pe suprafața unui catalizator solid. Utilizarea catalizatorilor face posibilă scăderea temperaturii de ardere la 800-1000 K și astfel se împiedică formarea termică a NO_x, care nu depășesc în aceste condiții 5 ppm. Alegerea corectă a catalizatorilor și a condițiilor permite și micșorarea NO_x din combustibil, prin formarea în procesul de ardere a azotului molecular în locul oxizilor de azot. De altfel, o analiză termodinamică a reacțiilor posibile la oxidarea mai multor compuși cu azot (amine, nitrili etc.) a arătat că toate reacțiile care conduc la formarea NO_x sunt termodinamic mai puțin probabile decât cele care conduc la azot molecular. Transformarea azotului legat în NO_x este determinată de natura componentului activ din catalizatorul utilizat, de concentrația compusului organic și a oxigenului și de temperatură.

Arderea catalitică este un caz special de oxidare catalitică completă. Astfel, în principiu, catalizatorii care sunt activi în oxidarea completă a hidrocarburilor pot fi utilizați pentru ardere catalitică dar, pentru ca procesul să fie eficient, ei trebuie să aibă stabilitate termică ridicată și rezistență mecanică, ca și rezistență la otrăvurile din combustibili. În plus, ei trebuie să fie suficient de activi pentru a opera la o temperatură cât mai scăzută (preferabil sub 400°C) și la viteze volumare foarte mari. Durata lor de viață trebuie să fie de cel puțin un an, pentru a nu opri instalația foarte frecvent.

Catalizatorii obișnuiți pentru ardere se bazează pe platină, paladiu, oxizi ai metalelor tranziționale și oxizi micști, cum sunt spinelii și perovskiții. Metalele platinice au unele avantaje față de catalizatorii oxizi: activitate specifică mare, rezistență la otrăvirea cu sulf la temperaturi sub 800 K, posibilitatea de a fi depuși pe suport într-o formă puternic dispersată. Totuși, în domeniul 800-1000 K metalele nobile sinterizează, cu pierderea suprafeței specifice și a activității. În plus, au și dezavantajul că formează în procesul de ardere cantități de NO_x mult mai mari decât cele formate pe catalizatori oxizi, deci au o selectivitate scăzută pentru formarea de azot molecular. În exces de oxigen pot fi oxidate la PtO_2 și PdO și stabilizate pe acestă formă pe unele suporturi, de exemplu Al_2O_3. Pentru metale, ordinea de activitate este: Pt > Pd > Cu > Ag > Ni > Au > Fe > W > Ti, fiind determinată de creșterea energiei de legătură a oxigenului pe suprafața metalului. Există exemple de funcționare stabilă a catalizatorilor metale nobile până la temperaturi de 1500 K. La aceste valori de temperatură scăderea activității datorată sinterizării nu este critică, iar sinterizarea este compensată de rezistența mai mare la otrăvire cu sulf și plumb, deoarece aceste otrăvuri sunt volatile la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperaturi ridicate. În practică, platina este depusă pe azbest sau alte suporturi fibroase sau poroase.

Ordinea de activitate catalitică a catalizatorilor oxizi în reacţiile de oxidare a hidrogenului, monoxidului de carbon, hidrocarburilor şi altor substanţe organice coincide, cu foarte puţine excepţii: $Co_3O_4 > MnO_2 > NiO > CuO > Cr_2O_3 > Fe_2O_3 > ZnO > V_2O_5 > TiO_2 > Sc_2O_3$. În combustia catalitică sunt folosiţi oxizi ai metalelor din perioada a patra, oxizii micşti (spineli, perovskiţi) fiind mai activi decât cei individuali.

Otrăvirea catalizatorului de către contaminanţii din amestecul aer-combustibil este unul din factorii cu influenţă majoră asupra duratei de viaţă a catalizatorului. Compuşii cu sulf din gazul natural sunt otrăvuri posibile pentru catalizator. Praful sau alţi contaminanţi se pot depune pe catalizator şi pot masca centrii activi, sau pot să reacţioneze cu catalizatorul, dezactivându-l.

Este importantă găsirea unor substraturi şi suporturi potrivite pentru catalizatorii de ardere. Materialele comune pentru pentru substraturile catalizatorilor monolitici sunt metalele şi materialele ceramice. Depinzând de temperatura la care sunt utilizate, suporturile catalitice pot fi fabricate din Al_2O_3 modificată cu SiO_2 sau oxizi de Cr sau Zr, carbură de siliciu sau nitrură de siliciu. Substraturile ceramice cel mai des utilizate sunt cordieritul ($2MgO{\cdot}5SiO_2{\cdot}2Al_2O_3$) şi mulitul ($3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$). Un material promiţător este titanatul de aluminiu. Dezavantajul principal al substraturilor ceramice este rezistenţa lor scăzută la şocuri termice, care le modifică structura şi rezistenţa mecanică, scăzând fiabilitatea. Substraturile metalice sunt fabricate din diferite tipuri de oţel, inclusiv oţeluri feroaliate cu aluminiu. Cele mai multe materiale ceramice se fracturează în timpul scăderii foarte rapide de temperatură care apare la oprirea accidentală. În ultimii ani au fost dezvoltate noi tipuri de ceramice compozite, care s-au dovedit promiţătoare. Aceste compozite constau dintr-o matrice ceramică întărită cu fibre ceramice, al căror rol este de a împiedica propagarea fracturilor în timpul fisurării. Firma Johnson Matthey a dezvoltat un monolit metalic compus din până la 20% crom, 0,5-12% aluminiu, 0,1-3% ytriu, restul fier, iar firma Kentucky Metals fabrică monoliţi dintr-un metal numit Kental A-1 care conţine 5,5% aluminiu, 22% crom, 0,5% cobalt, restul fier. Aluminiul conţinut în aliaje difuzează spre suprafaţă la încălzire şi se oxidează, formând un strat de alumină, care trebuie să adere bine la substrat pentru o bună funcţionare a ansamblului şi să dea aliajului o rezistenţă puternică la oxidare. Monoliţii metalici au mai multe avantaje faţă de cei ceramici: o cădere mică de presiune datorită grosimii mici a pereţilor metalici, rezistenţă mecanică bună şi rezistenţă la şocuri termice. Totuşi, nu pot fi utilizate la temperaturi de peste 1100-1300 K.

Substraturile monolitice tip fagure de miere sunt preferate faţă de cele pastilate, deoarece au o suprafaţă mai mare şi o cădere de presiune mai mică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Suportul catalizatorului, care acoperă substratul ceramic sau metalic, trebuie să asigure o suprafață specifică mare, pe care să o poată menține în condițiile de reacție. Totuși, cele mai multe suporturi oxidice, inclusiv alumina și silicea, sinterizează rapid la temperaturi ridicate. Încercările pentru prepararea unor suporturi cu stabilitate la temperatură ridicată s-au axat pe stabilizarea aluminei prin adiția altor oxizi metalici.

Astfel, cele mai utilizate suporturi sunt alumine modificate cu CeO_2, ZrO_2, Cs_2O sau ThO_2. În ultimii ani au fost dezvoltate două direcții principale în dezvoltarea proceselor de combustie în strat fix de catalizator. Primul tip de procese utilizează catalizatori poroși sau fibroși și se aplică la viteze mici de eliberare a căldurii, iar al doilea tip de procese folosesc monoliți tip fagure de miere și se folosesc atunci când eliberarea de căldură este foarte rapidă, de exemplu la arderea combustibililor în turbine de gaz.

3.2. Măsuri secundare

În comparație cu măsurile primare, metodele care utilizează depoluarea gazelor arse fac posibilă reducerea conținutului de NO_x cu 60-90%, dar necesită investiții și cheltuieli de operare mai mari.

Metodele pentru tratarea gazelor arse sunt împărțite în mod obișnuit în procese umede și procese uscate. Procesele umede sunt utilizate mai ales pentru îndepărtarea simultană a NO_x și SO_2. Trebuie însă să se țină cont de caracterul relativ inert al NO și de adsorbția slabă în medii lichide.

3.2.1. Măsuri secundare umede

Măsurile secundare umede sunt de mai multe tipuri. În primul rând, există metode care oxidează NO la NO_2 în fază gazoasă, folosind O_3 sau ClO_3, etapă urmată de absorbția NO_2 în faza lichidă (soluții alcaline), ținând cont de faptul că NO_2 se absoarbe mult mai bine decât NO.

Există și metode de absorbție a NO în fază lichidă și oxidarea ulterioară la NO_2, folosind $KMnO_4$ sau $NaClO_2$.

O cale promițătoare pentru transferarea NO_x în soluție este utilizarea catalizatorilor solubili pentru accelerarea absorbției NO și transformarea sa în compuși cu azot. Drept catalizatori sunt utilizați EDTA și cationul feros. SO_2 și NO din gazele arse sunt absorbite dintr-o soluție a unei sări complexe în prezența ionui sulfit:

$$Fe^{II}(EDTA)^{2-} + NO \longrightarrow Fe^{II}(EDTA)NO^{2-} \quad (3.8)$$

$$SO_2 + SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 2\ HSO_3^- \quad (3.9)$$

$$4\ Fe^{II}(EDTA)NO^{2-} + 4\ HSO_3^- \longrightarrow 4\ Fe^{II}(EDTA)^{2-} + 2\ HON(SO_3)^{2-} + H_2N_2O_2 \quad (3.10)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La încălzire soluţia este regenerată cu formarea N_2O, ditionatului de sodiu şi sulfatului de sodiu. O caracteristică a acestei metode este că poate fi utilizată doar în prezenţa unui exces de SO_2 de cel puţin 3 ori.

În prezent metodele umede nu sunt utilizate comercial deoarece sunt foarte scumpe, iar utilizarea lor este însoţită de formarea de produse secundare (de exemplu nitraţi) care nu au utilizare. De asemenea, ele necesită reîncălzirea gazelor (care înainte erau eliminate la coş), ceea ce conduce la cheltuieli de operare mari.

3.2.2. Măsuri secundare uscate

Măsurile secundare uscate sunt metode care nu folosesc o fază lichidă. Deoarece oxizii de azot sunt emişi în fază gazoasă, există două posibilităţi: fie toate procesele să aibă loc în fază gazoasă, fie unele dintre ele (sau toate) să aibă loc pe suprafaţa unei faze solide, care poate fi un catalizator, un adsorbant sau un reactant. Procesele care au loc doar în fază gazoasă şi cele care folosesc o fază solidă catalizator se aplică pe scară largă. Aproape toate procesele transformă NO_x în N_2, evitând astfel problemele de depozitare a produşilor de reacţie (ceea ce nu este cazul cu SO_x dacă sunt prezenţi simultan în gaze, fiind transformaţi în produse ce trebuie depozitate, cum sunt $CaSO_4$, H_2SO_4 etc.).

Metodele uscate sunt de patru tipuri, în funcţie de calea de reacţie de la NO_x la N_2 şi de prezenţa sau absenţa unui catalizator:

1. descompunerea directă a NO_x la N_2 şi O_2;
2. reducerea neselectivă (catalitică sau necatalitică);
3. reducerea catalitică selectivă cu hidrocarburi;
4. reducerea catalitică selectivă cu compuşi ai azotului
5. stocarea NO_x prin adsorbţie.

Descompunerea catalitică a oxizilor de azot este cea mai simplă şi ieftină metodă pentru îndepărtarea lor din fluxuile gazoase. Până acum, însă, nu a fost găsit nici un catalizator a cărui activitate să fie suficient de ridicată, cu câteva excepţii ce vor fi discutate pe larg în subcapitolul următor. Unii dintre catalizatorii testaţi sunt activi în stare redusă, dar oxigenul conţinut în alimentare sau eliberat din descompunerea NO_x intră în competiţie pentru centrii de adsorbţie şi otrăvesc catalizatorul. Pentru îndepărtarea oxigenului de pe suprafaţă şi refacerea activităţii catalitice sunt necesare temperaturi ridicate sau reducători gazoşi. Astfel, pot fi aplicate procese de reducere cu amoniac, hidrocarburi sau CO. Toate procesele ce sunt aplicate pe scară largă au însă dezavantaje, dintre care cele mai importante sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- în sistemul de reducere catalitică selectivă pe V_2O_5-TiO_2-WO_3 cu reducător amoniac, dezavantajele sunt transportul şi stocarea amoniacului, scăpările de amoniac nereacţionat, coroziunea ehipamentului la contactul cu NH_3, blocarea conductelor de utilităţi cu sulfat de amoniu şi costul ridicat al echipamentului;

- convertorul catalitic pentru automobile este singura tehnologie disponibilă pentru respectarea standardelor stricte privind emisiile de la autovehicule. În această tehnologie, catalizatorii de Pt-Pd-Rh sunt utilizaţi preferenţial, cu câteva limitări cum ar fi folosirea benzinei neaditivate cu compuşi de plumb şi menţinerea unui raport strict aer/combustibil. Totuşi, acest sistem nu poate respecta standardele în cazul noilor motoare ce au un raport aer/combustibil deplasat spre domeniul cu aer excedentar, deoarece catalizatorii cu trei căi nu lucrează la o concentraţie atât de mare de oxigen;

- utilizarea pe scară din ce în ce mai mare a motoarelor diesel are câteva avantaje, dar există preocupări privind impactul asupra mediului. Deşi emisiile de hidrocarburi şi CO sunt mult mai mici decât în cazul motoarelor cu benzină, motoarele diesel produc aldehide, SO_x, NO_x şi fum în cantităţi mai mari.

3.2.2.1. Descompunerea directă a NO_x

Descompunerea NO_x în azot şi oxigen:

$$2\,NO \longrightarrow N_2 + O_2 \qquad \Delta H_{298} = -90{,}4\ kJ\ mol^{-1} \qquad (3.11)$$

$$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2 \qquad \Delta H_{298} = -81{,}6\ kJ\ mol^{-1} \qquad (3.12)$$

reprezintă metoda cea mai avantajoasă pentru a realiza îndepărtarea oxizilor de azot din fluxurile gazoase, datorită faptului că din reacţie rezultă componente ale aerului, deci depoluarea ar fi completă. În plus, reacţia nu necesită adăugarea unor reactivi scumpi sau potenţial poluanţi (cum este amoniacul, folosit în procesele de reducere selectivă, sau CO folosit în reducerea neselectivă), nu se obţin produşi secundari poluanţi (cu excepţia N_2O obţinut în unele cazuri din descompunerea NO) sau care să necesite depozitare. Deşi reacţia de descompunere a NO (oxidul majoritar existent) este favorizată termodinamic la temperaturi sub 1000 K, ea este foarte lentă datorită energiei de activare foarte mari (aprox. 300 kJ mol^{-1}), deci este necesară prezenţa unor catalizatori. Din păcate, până în prezent nu a fost găsit nici un sitem catalitic eficient şi stabil în condiţii de exploatare comerciale, deşi au fost testaţi catalizatori de tip oxid, metal sau oxid depus pe suport, zeoliţi schimbaţi ionic, oxizi micşti de tip perovskit sau obţinuţi din hidrotalciţi, aliaje amorfe, carburi, nitruri, nanotuburi de carbon sau catalizatori tip membrană. Scăderea activităţii se datorează oxigenului conţinut în alimentare sau produs prin descompunerea NO, care intră în competiţie cu NO pentru centrii de adsorbţie de pe suprafaţă. Astfel, sunt necesare temperaturi ridicate sau reducători gazoşi pentru îndepărtarea oxigenului de pe suprafaţă şi refacerea activităţii catalitice,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ceea ce face ca deocamdată procesul să fie neeconomic. Toţi catalizatorii ce s-au dovedit activi au o trăsătură comună: sunt capabili să elibereze oxigen la temperaturi moderate.

Principala dificultate în descompunerea NO pe catalizatori nemetalici este tendinţa NO de a dona electronul π^* impar către mediul învecinat, $NO^{\cdot} \longrightarrow NO^+ + e^-$, crescând astfel ordinul legăturii NO de la 2,5 la 3, cu scurtarea simultană a distanţei N-O şi stabilizarea moleculei nedisociate. Există, totuşi, complecşi de suprafaţă în zeoliţi în care NO acţionează ca ligand neutru, cu formarea unor aducţi nitrozil multipli (de exemplu, dinitrozil) cu un singur centru metalic. În acest caz, transferul de electroni de la cationul metalic din zeolit poate induce descompunerea NO:

$$2\,NO + e^- \longrightarrow N_2O + O^-_{ads} \qquad (3.13)$$

$$N_2O_g + e^- \longrightarrow N_{2,g} + O^-_{ads} \qquad (3.14)$$

$$2\,O^-_{ads} \longrightarrow O_{2,g} + 2\,e^- \qquad (3.15)$$

$$2\,NO_g \longrightarrow N_{2,g} + O_{2,g} \qquad (3.16)$$

Condiţiile ce trebuie îndeplinite de un catalizator pentru a putea cataliza descompunerea NO prin aceste reacţii sunt:

- un centru ion metalic pentru legarea NO în complecşi nitrozil di- sau policoordinaţi;

- ionul metalic nu trebuie să fie un acceptor de electroni care să formeze un ligand stabil NO^+, ci trebuie să aibă un potenţial donor de electroni suficient, dar nu foarte puternic;

- legătura dintre oxigen şi ionul metalic trebuie să fie suficient de slabă pentru ca oxigenul adsorbit pe suprafaţă să poată fi îndepărtat prin desorbţie şi nu prin reducere.

Zeoliţii schimbaţi cu metale tranziţionale sunt candidaţii principali drept catalizatori redox în acest proces, activitatea lor fiind mult mai stabilă în timp decât a catalizatorilor de tip oxidic sau a metalelor nobile depuse pe suport, iar desorbţia oxigenului are loc la temperaturi mai scăzute. Până la ora actuală, catalizatorul cel mai promiţător este zeolitul ZSM-5 supraschimbat ionic cu cupru. Acesta are însă două limitări importante: o activitate cu 1-2 ordine de mărime prea mică pentru utilizarea în aplicaţii practice şi scăderea activităţii în prezenţa SO_2, a oxigenului şi a vaporilor de apă. Astfel, deşi au fost obţinute conversii de 97% la 500°C, cu selectivitate 100% în N_2 şi O_2, prezenţa a 2% oxigen în alimentare duce la scăderea conversiei cu 72%, iar 10% O_2 o micşorează cu 80%. Otrăvirea cu SO_2 poate fi evitată prin îndepărtarea separată a acestuia înainte de contactul gazelor cu catalizatorul de descompunere a NO_x. În ultimii ani catalizatorul a fost modificat prin introducerea unui al doilea cation sau prin modificarea suportului pentru creşterea activităţii şi stabilităţii. Un dezavantaj este faptul că, în zonele mai reci ale rectorului, NO rămas netransformat reacţionează cu oxigenul formând NO_2.

Activitatea Cu-ZSM-5 în descompunerea NO este legată de speciile de cupru prezente în ZSM-5 schimbat ionic peste valoarea de echilibru (se consideră grad de schimb de 100% la un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

raport Cu/Al de 0,5). Catalizatorul se obţine prin schimb ionic repetat cu soluţii de acetat de cupru sau $CuCl_2$ + acid acetic. Nu s-a reuşit schimbul ionic peste valoarea de 100% cu soluţii de azotat sau sulfat de cupru. Caracterizările fizico-chimice ale zeoliţilor supraschimbaţi au arătat că, după tratamentul termic la temperatură ridicată, ionii de cupru există sub forma Cu^{2+} sau Cu^{+} şi cea mai mare parte din ei sunt disponibili pentru adsorbţia NO.

Influenţa concentraţiei de cupru în catalizator este extrem de importantă. Probele supraschimbate sunt mai active decât cele cu grad de schimb sub 100%, motivul nefiind deocamdată complet înţeles. Au fost obţinute probe de ZSM-5 (raport Si/Al =80) schimbate ionic cu Cu în proporţie de 650%, fără nici o dovadă privind formarea aglomerărilor de oxid de cupru, deci cu un grad foarte mare de dispersie a cuprului. Viteza de descompunere a NO creşte treptat cu concentraţia de cupru la valori mici ale acesteia, cu un salt la valori ale Cu/Al mai mari de 0,2 şi un maxim observat aprox. la valoarea de 2,5. Fenomenul poate avea două explicaţii:

- ZSM-5 are două sau mai multe tipuri de centri de schimb ionic, dintre care unul este schimbat mai uşor cu ionul de cupru şi este un centru inactiv pentru descompunerea NO. Ceilalţi centri au activitate în reacţia de descompunere, dar sunt schimbaţi greu la grad de schimb sub 0,2. Prin experimente RES şi în spectre de luminiscenţă a Cu^{+} a fost observată prezenţa a două tipuri de centri de cupru în ZSM-5, a căror ocupare depinde de raportul Si/Al în zeolit şi de gradul de schimb ionic cu cupru;

- descompunerea NO decurge doar prin cooperarea a doi centri activi adiacenţi, care pot apărea doar la grad mare de schimb ionic.

Una din cele mai importante probleme în acest proces este natura centrului activ de cupru. Complexitatea apare din faptul că ionul de cupru poate fi localizat în diferite poziţii şi cu diferite stări chimice în reţeaua zeolitului. Studiul problemei este foarte dificil deoarece, chiar şi în zeoliţii supraschimbaţi, conţinutul de cupru este sub 2,5%.

În primele scheme de mecanism propuse pentru descompunerea NO au fost consideraţi centri activi ionii Cu^{2+} sau Cu^{2+}-O^{-}. La ora actuală, cei mai mulţi cercetători consideră că în reacţia de descompunere participă Cu^{+}, cu un mecanism redox ciclic între speciile Cu^{+} şi Cu^{2+} legate de o specie de oxigen extra-reţelar (ELO – extralattice oxygen), a cărei identitate nu este încă definită clar. Unele studii au sugerat că ELO este asociat cu Cu mononuclear şi are structura Cu^{2+}-O^{-} sau Cu^{2+}-O^{2-}, în timp ce alte studii au propus o pereche de ioni de cupru legată printr-o punte de oxigen, $(CuOCu)^{2+}$ sau un centru de tip $(CuO_2Cu)^{2+}$.

Formarea lor poate fi explicată ţinând cont că ionii de cupru ce compensează sarcina negativă a reţelei trebuie să fie localizaţi în vecinătatea atomilor de aluminiu din reţea. O parte pot fi localizaţi în vecinătatea a doi atomi de aluminiu din reţea, în timp ce alţi ioni de cupru sunt plasaţi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în centri învecinaţi unui singur atom de aluminiu. Se presupune că în timpul schimbului cu ionul Cu^{2+} intersecţiile canalelor cu doi atomi de aluminiu, oferind două sarcini negative, găzduiesc ioni divalenţi. Pe de altă parte, centrii învecinaţi unui singur ion de aluminiu sunt compensaţi de cationii $(Cu^{2+}\text{-}OH)^{+}$, ce posedă un ligand extrareţelar. După calcinarea zeolitului în atmosferă oxidantă, aceşti cationi formal monovalenţi sunt transformaţi în dimeri $Cu^{2+}\text{-}O^{2-}\text{-}\ Cu^{2+}$ sau specii polimere cu sarcină, $(\text{-Cu-O-})_n$:

$$2\ Cu\text{-}(OH)^{+} \longrightarrow Cu^{2+}\text{-}O^{2-}\text{-}\ Cu^{2+} + H_2O \qquad (3.17)$$

Generarea Cu^{+} se face prin reducerea ulterioară a Cu^{2+} cu eliberarea spontană a ½ O_2 în timpul tratamentului termic.

Mecanismul de reacţie a fost studiat prin numeroase tehnici, cum ar fi IR, RES, XPS, fosforescenţă şi reflectanţă UV difuză, iar cantităţile de NO adsorbit şi O_2 rămas pe suprafaţă, ca si numărul centrilor Cu^{+}, au fost determinate prin adsorbţia CO şi experimente TPD. Pe baza acestor determinări a fost propus un mecanism de reacţie care are ca centri activi ionii Cu^{+}, iar ca intermediari de reacţie specii NO^{-}. Ciclul de reacţie este:

$$2\ Cu^{2+} \xrightarrow{\text{Temperatură}} 2\ Cu^{+} \xrightarrow{+\ 2\ NO} 2\ Cu^{2+}\text{-}NO^{-} \qquad (3.18)$$

$$2\ Cu^{2+}\text{-}NO^{-} \xrightarrow{-N_2,\ -O_2} 2\ Cu^{+}$$

Descompunerea NO pe catalizatori Cu-ZSM-5 se presupune că este formată din următoarele etape:

$$NO + * \longrightarrow NO\text{-}* \longrightarrow ½\ N_2 + O\text{-}* \qquad (3.19)$$

$$2\ O\text{-}* \rightleftharpoons O_2 + 2\ * \qquad (3.20)$$

unde * reprezintă centrii de pe suprafaţă în formă redusă, deci Cu^{I}; NO-* şi O-* reprezintă centrii unde s-au adsorbit pe suprafaţă molecule de NO şi atomi de oxigen. Deoarece desorbţia oxigenului duce la reducerea Cu^{II} la Cu^{I}, care se crede că este centrul activ *, s-a sugerat că viteza de formare a ionului cupros este asociată cu viteza de descompunere a NO, iar procesul de desorbţie a oxigenului din a doua ecuaţie este etapa limitativă de viteză în ciclul redox.

Conţinutul de ion cupros este controlat de echilibrul dinamic dintre desorbţia oxigenului (care regenerează ionul cupros prin autoreducere), adsorbţia NO şi regenerarea cu oxigenul produs.

Deşi reacţia de desorbţie a oxigenului (reacţia directă 3.20) poate fi etapa limitativă de viteză în ciclul redox, ea nu este mult mai lentă decât reacţiile de reoxidare şi de reducere. Viteza de desorbţie a oxigenului creşte cu temperatura până când, la temperaturi de peste 400°C, depăşeşte viteza de adsorbţie a NO şi viteza de reacţie. Adsorbţia NO, care conduce la formarea de

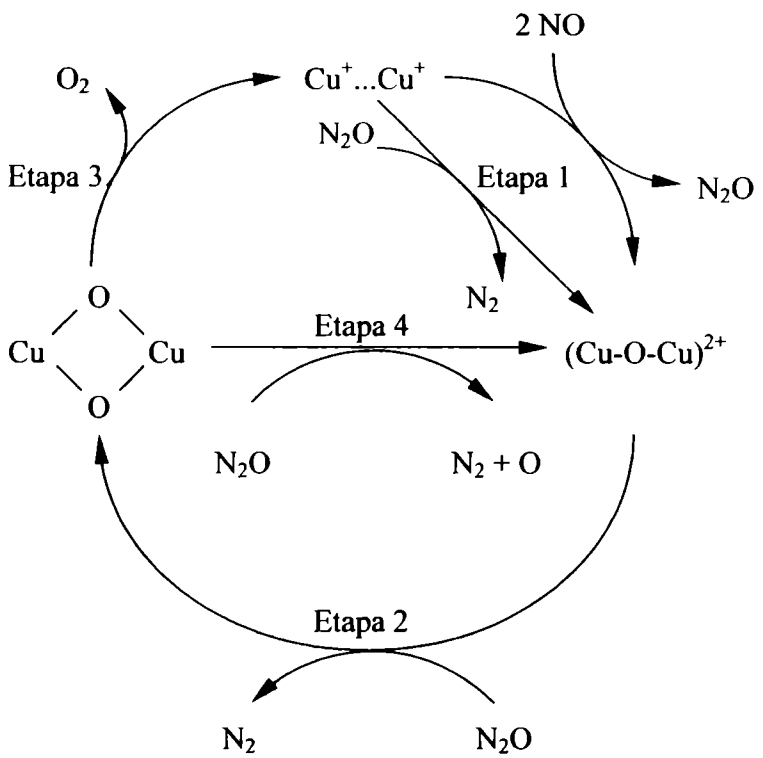
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

intermediar reactiv cu Cu^{I}, scade în viteză la temperaturi foarte mari, probabil datorită desorbției rapide.

Prezența în produsele de reacție a N_2O a fost observată la temperaturi scăzute. Se presupune că acesta este intermediar în reacția de descompunere, formarea lui fiind observată prin determinări IR *in situ*. Deoarece la temperaturi peste 623 K concentrația acestuia scade și apoi dispare din produse, s-a tras concluzia că descompunerea lui este mai rapidă decât cea a NO pe aceşti catalizatori, la temperaturi ridicate. În plus, conversia NO conduce și la formarea unor mici cantități de NO_2, după stratul catalitic, în părțile mai reci ale instalației.

Alți cercetători au susținut că intermediarul de reacție este o specie dinitrozil adsorbită pe Cu^{+}, astfel încât să se formeze o legătură N-N. S-a sugerat și posibilitatea ca centrul activ să fie un ion Cu^{2+} cu nesaturare coordinativă, fără ca mecanismul să decurgă printr-un ciclu redox. Mecanismul redox este însă, la ora actuală, mecanismul predominant citat în literatură.

Un alt compus cu oxigen în punte ce a fost observat prin determinări IR în Cu-ZSM-5 supraschimbat este bis-(μ-oxo)dicupru, $(Cu_2O_2)^{2+}$, în care ambii oxigeni sunt în punte între cei doi ioni de cupru, fiind găsită o corelație între activitatea de descompunere a NO și prezența în catalizator a acestui compus. Din experimente s-a tras concluzia că acesta se formează prin extragerea oxigenului din N_2O format intermediar, iar această reacție este lentă sub 673 K. Mecanismul de reacție propus este următorul (schema 3.1):



Schema 3.1. Mecanismul de reacție propus pentru descompunerea NO pe zeolit Cu-ZSM-5.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Compusul bis-(μ-oxo)dicupru se formează împreună cu N_2 prin extragerea oxigenului din N_2O (etapa 2), iar ulterior va elibera oxigenul (etapa 3) cu regenerarea perechii $Cu^+...Cu^+$, etapă considerată determinantă de viteză. Atunci când concentrația de oxigen crește, se observă o creștere a concentrației de bis-(μ-oxo)dicupru, ceea ce arată că etapa 3 este reversibilă. La concentrații mari de oxigen rezultă mai mulți centri activi $(Cu_2O_2)^{2+}$, deci vor fi mai puține perechi $Cu^+...Cu^+$ disponibile, ceea ce duce la scăderea activității de descompunere a NO și explică efectul de inhibare dat de prezența oxigenului. Sub 673 K etapa 2 (descompunerea N_2O) este determinantă de viteză, dar peste 673 K determinată devine etapa 3 (desorbția O_2). Se observă astfel că descompunerea N_2O pe Cu-ZSM-5 diferă de cea a NO cel puțin în două privințe: o viteză de descompunere mult mai mare (la temperaturi peste 673 K) și lipsa efectului de inhibare în prezența oxigenului.

Oxigenul din rețeaua zeolitului se pare că este implicat în transportul ionilor de oxigen între centrii ioni de cupru. Desorbția oxigenului molecular are loc prin cooperare cu oxigenul din rețeaua zeolitului, molecula fiind formată din oxigen chemosorbit și oxigen rețelar. Cuprul (sau un alt ion cu valență variabilă) este esențial în acest proces, deoarece fenomenul nu a fost observat pentru ioni ca Na^+ sau Mg^{2+}.

Tipul de rețea zeolitică este extrem de important în procesul de descompunere catalitică a NO_x. Astfel, Cu-ZSM-5 este un catalizator mult mai bun pentru această reacție decât Cu-Y. Se pare că unul dintre motive este faptul că din Cu-ZSM-5 oxigenul extrarețelar se desoarbe în proporție mare la temperaturi în jur de 683 K, deci domeniul de temperatură în care are loc reacția de descompunere a NO_x, în timp ce pe Cu-Y este reținut mult mai puternic (energie de legătură mare între oxigen și suprafața catalitică) și se desoarbe la temperaturi mai mari. O altă diferență față de Cu-Y este faptul că în Cu-ZSM-5 se pot forma specii di- sau polimere cationice $(-Cu-O-)_n$, specii ce au fost observate mai ales în zeoliți înalt silicioși (MFI, mordeniți) și care sunt considerate specii catalitic active în procesul de descompunere. În Cu-Y (ca și în Cu-erionit) ionii de cupru sunt în majoritate prezenți ca ioni izolați, pe care se formează prin adsorbția NO complecși cu transfer de sarcină de tipul $Cu^{2+}NO^{\delta+}$ și $Cu^{+}NO^{\delta-}$, fără să se formeze complecși Cu-dinitrozil, ceea ce se crede că duce la o activitate mult mai scăzută în reacția de descompunere. În același timp, însă, canalele înguste ale ZSM-5 nu permit formarea unor cristalite metalice mari, inactive în reacția de descompunere catalitică.

Așa cum am arătat, temperatura influențează mult activitatea catalitică, o conversie cu selectivitate 100% a NO în N_2 și O_2 putând fi obținută pe Cu-ZSM-5 la temperaturi peste 673 K, cu un maxim de activitate în intervalul 723-773 K, în funcție de gradul de schimb ionic, raportul Si/Al și presiunea parțială a NO în alimentare. Scăderea conversiei la temperaturi mai ridicate nu se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

datorează dezactivării catalizatorului şi este mult diminuată la grade mari de schimb ionic cu cupru. Au fost propuse mai multe explicaţii pentru acest profil: desorbţia oxigenului, instabilitatea azotaţilor formaţi pe suprafaţă sau echilibrul adsorbţiei NO.

Studiile cinetice au condus la următoarea ecuaţie de viteză pentru descompunerea NO pe zeoliţi Cu-ZSM-5:

$$r = k\frac{p_{NO}}{(1+K\cdot p_{O_2})^{1/2}} \qquad (3.21)$$

în care K este constanta de echilibru a reacţiei de formare a azotatului pe suprafaţa catalizatorului.

Ecuaţia exprimă un fapt observat experimental, şi anume că oxigenul are efect negativ asupra procesului. Activitatea catalitică a ZSM-5 schimbat cu cupru variază mult în prezenţa oxigenului, apei, dioxidului de carbon sau dioxidului de sulf. Oxigenul are efect inhibitor asupra reacţiei de descompunere a NO, randamentul de N_2 scăzând continuu la creşterea concentraţiei de oxigen în alimentare. Efectul depinde în mare măsură de gradul de schimb ionic şi de presiunile parţiale ale NO şi oxigenului, însă este reversibil la îndepărtarea oxigenului. În plus, la creşterea gradului de schimb ionic cu cupru creşte nu numai activitatea catalitică, ci şi toleranţa la otrăvirea cu oxigen. Pe de altă parte, descompunerea N_2O pe acest catalizator nu este inhibată de prezenţa oxigenului în amestecul de reacţie, chiar la concentraţii mari ale acestuia (16%).

Toate gazele de combustie conţinând NO_x conţin şi o cantitate semnificativă de vapori de apă (2-15%), deci rezistenţa la otrăvirea cu apă este o problemă importantă pentru aplicarea în practică a unui catalizator. Scăderea activităţii catalitice pentru Cu-ZSM-5 este importantă în prezenţa apei şi este doar parţial reversibilă deoarece este datorată fie dealuminării fie dezactivării cuprului. În schimb CO_2 are un efect mult mai slab, iar SO_2 otrăveşte complet catalizatorul la temperaturi de 673-923 K, deşi desorbţia SO_2 la temperaturi mai mari duce la regenerarea parţială. Otrăvirea cu dioxid de sulf se datorează adsorbţiei competitive cu NO pe centrii activi, ceea ce împiedică reacţia catalitică.

Posibilitatea de a mări activitatea catalitică a zeoliţilor ZSM-5 modificaţi cu cupru prin utilizarea unor promotori a avut rezultate descurajante. Cu excepţia câtorva cationi (Z, Ag, Ce, Sm, Mg) pentru care efectul promotor a fost relativ minor, toţi ceilalţi au dus la scăderea activităţii catalitice. Acelaşi rezultat a fost obţinut şi pentru amestecurile mecanice de Cu-ZSM-5 cu ZSM-5 schimbat cu alţi cationi, sau amestecuri cu oxizi ai diverselor metale. Efectul a fost de scădere a conversiei NO şi a selectivităţii pentru N_2 în favoarea N_2O.

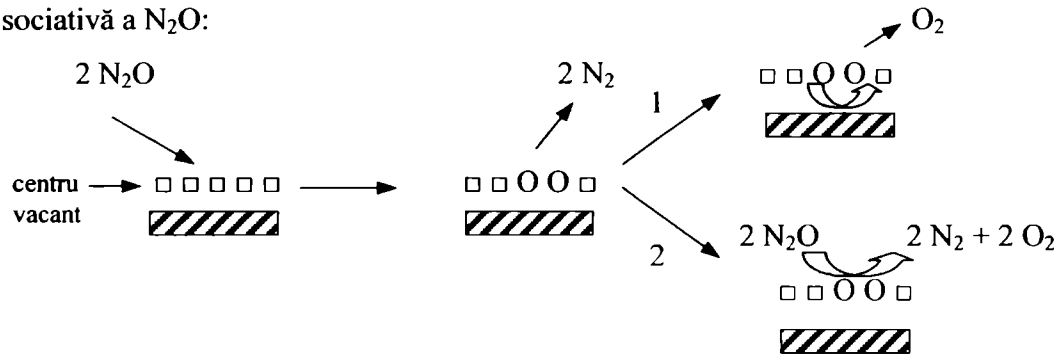
Un mecanism redox similar cu cel al descompunerii NO pe zeolit Cu-ZSM-5 a fost propus pentru descompunerea N_2O pe zeoliţi (ZSM-5 sau BEA) schimbaţi ionic cu fier. În cazul decompunerii NO, când oxidarea centrilor reduşi este completă reacţia încetează. În cazul N_2O, atât

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

N_2 cât şi O_2 continuă să se formeze după ce zeolitul este complet oxidat, deci reacţia continuă. Această aparentă contradicţie a fost rezolvată presupunând că N_2O acţionează ca propriul agent reducător, în timp ce în cazul NO acest lucru nu se întâmplă pe zeoliţii schimbaţi cu Fe.

Metoda de introducere a fierului în zeolit are o importanţă deosebită. Atunci când fierul este introdus prin schimb ionic sau prin sublimarea $FeCl_3$ activitatea în reacţia de descompunere a N_2O este foarte mare, dar catalizatorii preparaţi prin impregnare s-au dovedit inactivi. Au fost propuşi ca centri activi atât cationii Fe^{3+} ca atare, cât şi perechile de cationi legaţi printr-o punte oxo (similar cu centrii activi propuşi pentru Cu-ZSM-5), sau clusterii de oxid de fier din porii catalizatorului. Cationii izolaţi de Fe^{3+} au fost propuşi ca centri activi datorită faptului că activitatea maximă se atinge la concentraţii scăzute de fier în zeolit. La concentraţii mari se formează particule mari de Fe_2O_3, pe lângă speciile active catalitic. Natura exactă a acestor specii nu este cunoscută, dar se presupune că sunt specii binucleare, cu oxigen în punte, care să favorizeze etapa de desorbţie a oxigenului. Pe măsură ce raportul Si/Al al zeolitului creşte, probabilitatea de formare a perechilor legate prin punţi oxo va scădea, în condiţiile în care aluminiul este distribuit uniform în reţea.

Se consideră că reacţia decurge printr-un mecanism de tip Eley-Rideal, cu adsorbţia disociativă a N_2O:



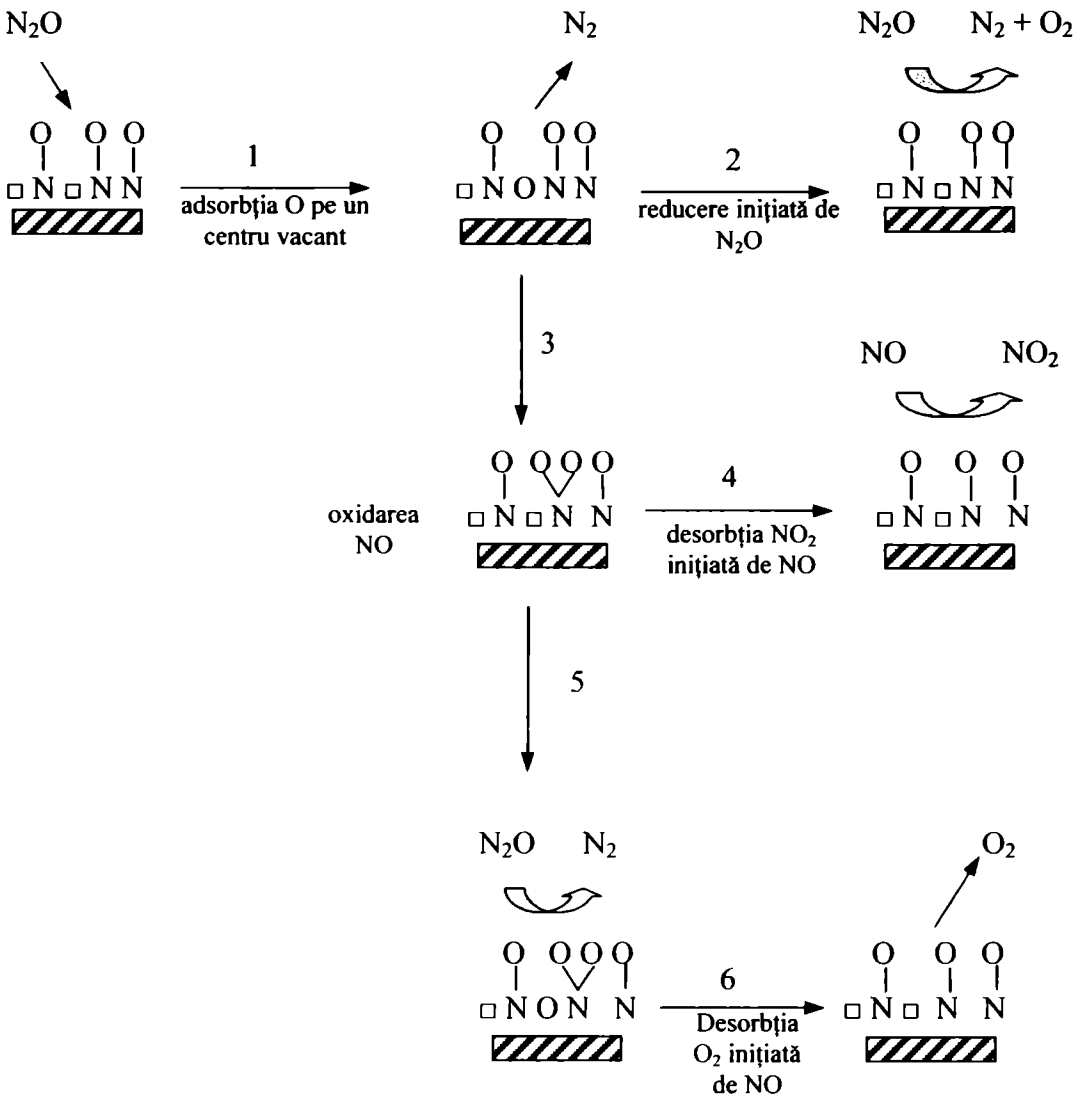
Schema 3.2. Descompunerea catalitică a N_2O.

Oxigenul adsorbit poate fi eliminat de pe suprafaţă fie prin reacţia cu N_2O, fie prin combinarea cu un alt atom de oxigen. S-a sugerat că eliminarea oxigenului prin combinarea a doi atomi adsorbiţi pe suprafaţă are loc doar în cazul oxigenului depus din descompunerea N_2O (denumit oxigen α). Se poate presupune, însă, că la reacţie pot lua parte toţi atomii de oxigen activ de pe suprafaţă, în special cei legaţi de micii clusteri de fier din porii zeolitului. Această presupunere implică faptul că există un schimb dinamic între atomii de oxigen deja prezenţi pe suprafaţă şi cei depuşi prin descompunerea N_2O. Eliminarea oxigenului adsorbit este, pe cei mai mulţi dintre catalizatori, etapa determinantă de viteză, existând o strânsă corelaţie între energia de activare pentru aceste reacţii şi tăria legăturii metal-oxigen. Cu cât legătura metal-oxigen adsorbit este mai slabă, cu atât calea de reacţie 2 decurge mai uşor, cu formarea moleculelor de oxigen şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

azot. Raportul molar N_2:O_2 în produsele de reacţie este egal cu 2, iar oxigenul format nu are efect negativ asupra reacţiei de descompunere, spre deosebire de reacţia de descompunere a NO.

La presiuni parţiale mari ale N_2O este posibilă producerea de cantităţi mici de NO. Modelele de mecanism care iau în considerare participarea NO presupun două căi paralele de reacţie, una care implică formarea NO_2, cealaltă bazată pe formarea O_2. Prima cale cuprinde adsorbţia puternică a NO pe speciile extrareţelare (oxid de fier) din ZSM-5, urmată de interacţiunea NO adsorbit cu N_2O, cu formare de NO_2 adsorbit, şi desorbţia acestuia (etapele 1,3 şi 4).



Schema 3.3. Descompunerea catalitică a N_2O în prezenţa NO.

Calea alternativă implică adsorbţia disociativă a N_2O pe un centru activ vacant din apropierea unui NO_2 adsorbit, combinarea oxigenului adsorbit cu NO_2 şi formarea unei specii NO_3 adsorbit, urmată de desorbţia O_2 (etapele 5 şi 6). Acest mecanism implică oscilaţii ciclice pentru concentraţiile de azotat şi azotit pe suprafaţă. Atunci când NO este prezent în alimentare alături de N_2O, el măreşte mult conversia N_2O pe Fe-ZSM-5, în timp ce pentru alte sisteme catalitice, de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

exemplu pentru Ru sau Rh depuse pe suport, efectul este contrar. Această comportare, ilustrată prin mecanismul de mai sus, face ca zeoliții Fe-ZSM-5 să fie foarte avantajoşi în aplicații unde sunt prezente atât NO cât şi N_2O, de exemplu în gazele reziduale de la instalațiile de acid azotic.

Catalizatorii care sunt activi în descompunerea N_2O conțin deseori Cu, Co, Fe sau metale nobile (Pd, Rh, Ru etc.). Catalizatorii cu cupru sunt puternic inhibați de oxigen, spre deosebire de cei care conțin fier. NO otrăveşte cei mai mulți dintre catalizatori, dar promotează reacția pe Fe-ZSM-5, prin îndepărtarea oxigenului ca NO_2 care participă în continuare la reacție. În general, toți catalizatorii sunt otrăviți de apă în diferite proporții, dar catalizatorii care au o oarecare activitate şi în prezența apei, NO_2 şi oxigenului conțin mai ales Fe, Co, Rh şi Ru.

Un alt tip de catalizatori studiați în descompunerea catalitică a oxizilor de azot sunt **metalele nobile depuse pe suport oxidic**. Mecanismul ce se crede că acționează la descompunerea NO_x pe catalizatori metale nobile este similar cu cel pe Cu-ZSM-5, prima etapă fiind chemosorbția disociativă a oxidului de azot, urmată de recombinarea atomilor de azot adsorbiți cu formare de N_2, şi de recombinarea oxigenului adsorbit cu formare de O_2. Ultimul proces decurge însă doar la temperaturi foarte ridicate, iar în condiții catalitice reale oxigenul adsorbit pe suprafață trebuie îndepărtat prin reacție cu gaze reducătoare cum sunt CO sau hidrocarburile.

Dintre suporturi, γ-Al_2O_3 a fost mult studiată, dar s-au utilizat şi alți oxizi, cum sunt MgO, $MgAl_2O_4$ sau $Mg_2Si_3O_8$. Oxigenul în exces poate fi, însă, dăunător, de exemplu pentru rhodiu conducând la formarea ireversibilă de oxid de rhodiu în masa catalizatorului. Unele suporturi (ZrO_2, TiO_2) joacă un rol activ în reacția de descompunere catalitică, doarece prezența vacanțelor de oxigen la interfața suport-particulă de metal nobil influențează considerabil activitatea în prezența oxigenului. Oxigenul monoatomic produs prin descompunerea N_2O tinde să acopere suprafața metalului nobil, în timp ce vacanțele de oxigen de la interfață induc migrarea acestui oxigen chemosorbit spre suport şi desorbția acestuia, conducând la creşterea vitezei de reacție. În tabelul 3.2 sunt prezentate comparativ rezultatele obținute pe catalizatori de rhodiu depus pe diferite suporturi.

Tabelul 3.2. Activitatea unor catalizatori de rhodiu pe suport în descompunerea catalitică a N_2O.

Catalizator	Activitate (moli/g_{cat})	Activitate specifică (moli/m^2)
1% Rh / ZnO	0,2	0,1
1% Rh ZrO_2	5,3	0,8
1% Rh / TiO_2-Al_2O_3	4,3	0,4

Catalizatorii de platină pe suport au activitate catalitică în descompunerea N_2O dar, la temperaturi scăzute, activitatea scade rapid prin acumularea de oxigen adsorbit pe suprafață, acesta blocând centrii activi şi otrăvind catalizatorul. Oxigenul adsorbit nu se desoarbe de pe platină la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperaturi sub 600°C. Atunci când în amestecul de reacție există și hidrogen, activitatea catalizatorului crește semnificativ, prin îndepărtarea oxigenului adsorbit și refacerea centrilor activi:

$$H_2 + 2^* \longrightarrow 2\,H_{(ads)} \qquad (3.22)$$

$$2\,H_{(ads)} + O_{(ads)} \longrightarrow H_2O_{(g)} + 3^* \qquad (3.23)$$

Chiar și în prezența H_2 este nevoie de un raport $H_2 : N_2O > 1$ pentru o conversie de 100%. La un raport egal cu 2:1 se obține o conversie de 100% la temperatura de 250°C.

Nu se cunoaște exact mecanismul de descompunere a N_2O asistată de H_2. Se poate presupune o reacție între cei doi componenți:

$$N_2O + H_{(ads)} \longrightarrow N_2 + HO_{(ads)} \qquad (3.24)$$

sau, mai probabil, o reacție a N_2O cu un centru activ metalic vacant, cu formare de N_2 și $O_{(ads)}$, urmată de atacul hidrogenului asupra oxigenului adsorbit, cu formare de apă.

Pentru catalizatorii de metale nobile, prezența defectelor pe suprafața metalică influențează mult activitatea catalitică. Disocierea NO_x și desorbția N_2 și O_2 au loc la temperaturi mai scăzute și cu o selectivitate mult mai mare în N_2 pe suprafețe cu terase sau pe fețele cu structură mai puțin compactă ale cristalului (de exemplu fața 100), față de suprafețele compacte fără defecte (fața 111).

În prezența apei apare o ușoară scădere a activității, datorată probabil adsorbției competitive dintre NO_x și H_2O pe suprafață. Prezența SO_2 produce o scădere importantă a conversiei NOx, dar fenomenul este parțial reversibil. Dezactivarea la temperaturi scăzute apare datorită oxidării SO_2 la SO_3 de către catalizator, urmată de formarea unei specii sulfat stabile pe suprafața catalizatorului. La temperaturi de peste 500°C aceste specii se descompun, sistemul putând astfel tolera prezența SO_2 la temperaturi ridicate.

Oxizii micști proveniți din hidrotalciți au fost de asmenea studiați în reacția de descompunere a NO_x. Formula generală a hidrotalciților (HTL) este $[M_x^{2+}M_{1-x}^{3+}(OH)_2]^{x+}[CO_3^{2-}]_{x/2}\cdot mH_2O$, în structura loc existând cationi di- sau trivalenți. Prin calcinare la 450°C ionii carbonat sunt eliminați complet, cu formarea unor oxizi micști bine dispersați, fără sinterizare sau segregare de fază și cu o suprafață specifică ridicată. Activitate ridicată în descompunerea N_2O au prezentat HTL Co-Al, în care după calcinare au fost identificate structuri de spinel cu Co în poziții tetraedrice în structura cubică compactă, de tip $CoAl_2O_4$, Co_2AlO_4 sau Co_3O_4. Activitatea HTL poate fi îmbunătățită prin modificare cu Mg, Rh sau La, care au rol de promotori texturali sau structurali. Catalizatorii de tip HTL se dezactivează în prezența SO_2 și oxigenului la temperatură scăzută, prin adsorbția chimică a oxizilor de sulf și formarea sulfaților.

Oxizii micști de tip perovskit (ABO_3 sau A_2BO_4) sunt cunoscuți drept catalizatori activi în oxidarea NH_3 și reducerea NO_x. În acești compuși, A este un pământ rar (de exemplu, La), iar B un metal tranzițional, a cărui stare de oxidare în cei doi compuși este +2, respectiv +3. În catalizatorii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de îndepărtare a oxizilor de azot ($DeNO_x$), B este fie un metal nobil, ca Pt, Pd, Ru sau Rh, fie cupru sau alte metale tranziționale. În cazul cuprului, se consideră că activitatea în procesul de descompunere a NO_x este legată din nou de acțiunea redox Cu^{2+}-Cu^{+} în rețeaua perovskitului, mecanismul de reacție fiind similar cu cel observat pe zeoliții ZSM-5 modificați cu cupru. Inserția cuprului într-o fază oxidică cristalină relativ stabilă în care sunt prezenți și alți cationi ar putea favoriza acest proces redox. Ușurința cu care se produce reoxidarea depinde de sarcina electrică specifică și de razele cationilor prezenți. Mulți dintre perovskiții studiați implică însă și alte structuri, care nu conțin cupru. Activitatea acestor catalizatori este relativ ridicată, rezultate foarte bune fiind obținute, de exemplu, pentru un perovskit $La_{0,7}Ba_{0,3}Mn_{0,8}In_{0,2}O_3$ (conversie a NO de 96,8%). Deoarece cantitatea de O_2 este întotdeauna mai mică decât cea de N_2, se crede că deficitul de oxigen poate fi legat de formarea NO_2 în zonele mai reci ale reactorului, după ce reacția de descompunere a avut loc, și de adsorbția puternică a oxigenului pe suprafață.

Din păcate, însă, acești catalizatori au activitate notabilă doar la temperaturi ridicate (în mod obișnuit peste 900 K), iar selectivitățile pentru N_2 nu sunt foarte mari.

3.2.2.2. Reducerea neselectivă (necatalitică sau catalitică)

Mulți dintre agenții reducători (Red) sunt neselectivi pentru transformarea NO_x la N_2, deoarece în prezența oxigenului ei sunt oxidați fără a reduce NO_x, sau cu reducerea lor doar în mică măsură. Cauza este faptul că reacția NO cu oxigenul și a agentului reducător cu NO_2 sunt mai favorizate împreună decât reacția NO cu agentul reducător:

$$2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \qquad (3.25)$$

$$NO_2 + Red \rightleftharpoons NO + Red^{2+}O^{2-} \qquad (3.26)$$

Reacția NO cu agentul reducător este defavorizată în primul rând datorită energiei mari necesare pentru ruperea moleculei de NO:

$$Red + NO \rightleftharpoons Red\text{-}O + \tfrac{1}{2}\ N_2 \qquad (3.27)$$

Agenții reducători neselectivi sunt, în mod obișnuit, CO și H_2.

Folosirea unui catalizator nu aduce o selectivitate mult mărită, deoarece majoritatea catalizatorilor adsorb NO ca $N\text{-}O^{+}$ care este și mai dificil de disociat. Totuși, reducerea catalitică neselectivă a NO_x se aplică astăzi pe scară foarte largă. Așa-numiții „catalizatori cu trei căi" folosiți pentru depoluarea gazelor de post-combustie de la motoarele Otto (alimentate cu benzină) operează pe baza acestui principiu. Raportul aer:combustibil alimentat la motor este controlat astfel încât compoziția gazelor arse să fie corespunzătoare pentru tratamentul catalitic. Concentrația gazelor reducătoare (în special CO și hidrocarburi nearse) trebuie să fie stoechiometric corespunzătoare cu cea a gazelor oxidante (NO și O_2). Reactanții NO, O_2, CO și hidrocarburile nearse reacționează pe suprafața catalizatorului (pe bază de Pt, Rh și Pd) formând N_2, CO_2 și apă. Catalizatorul mărește

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

viteza şi îmbunătăţeşte selectivitatea reacţiei de reducere a NO la N_2. Acest proces va fi discutat într-un capitol separat al lucrării.

Până la ora actuală, deşi au fost investigaţi mulţi catalizatori cum sunt oxizi ai diverselor metale, oxizi micşti de tip perovskit, metale depuse pe suport sau zeoliţi schimbaţi cu diverse metale, în practică pot fi utilizate puţine sisteme datorită dificultăţii de a obţine o bună stabilitate pe termen lung în prezenţa SO_2 şi apei. Cu excepţia aplicaţiei menţionate mai sus, această metodă nu este folosită pe scară largă..

Catalizatori oxizi. Dintre oxizii metalici studiaţi, oxidul feric a prezentat activitatea cea mai bună în reducerea NO_x cu CO. Ca urmare a activităţii ridicate, a fost studiată posibilitatea realizării reducerii catalitice neselective folosind drept catalizator 20% Fe_2O_3 depus pe alumină, pentru îndepărtarea simultană a oxizilor de azot şi de sulf din gazele arse provenind de la centralele electrice. Ca agenţi reducători au fost testaţi CO şi/sau H_2, care trebuie însă adăugaţi în cantităţi suficient de mari pentru ca tot oxigenul să fie transformat în CO_2 sau H_2O, NO să fie redus la N_2, iar SO_2 la COS sau H_2S. Catalizatorul are rolul de cataliza reducerea NO la N_2 sau NH_3, şi de a reţine H_2S ca sulfură, la temperaturi de 370-540°C:

$$2\ NO + 2\ CO \longrightarrow N_2 + 2\ CO_2 \qquad (3.28)$$

$$2\ NO + 2\ H_2 \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O \qquad (3.29)$$

$$2\ NO + 3\ H_2O + 5\ CO \longrightarrow 2\ NH_3 + 5\ CO_2 \qquad (3.30)$$

$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\ FeO + CO_2 \qquad (3.31)$$

$$Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2\ FeO + H_2O \qquad (3.32)$$

$$FeO + SO_2 + 3\ CO \longrightarrow FeS + 3\ CO_2 \qquad (3.33)$$

$$FeO + SO_2 + 3\ H_2 \longrightarrow FeS + 3\ H_2O \qquad (3.34)$$

$$Fe + H_2S \longrightarrow FeS + H_2O \qquad (3.35)$$

Sistemul a fost propus să funcţioneze în strat fluidizat, iar regenerarea catalizatorului să se facă prin oxidarea sulfurii de fier la oxid, la temperatura de 675°C. Acest lucru generează un flux de gaz bogat în SO_2, care poate fi folosit pentru fabricarea acidului sulfuric:

$$2\ FeS + 7/8\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\ SO_2 \qquad (3.36)$$

$$2\ FeSO_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\ SO_2 + ½\ O_2 \qquad (3.37)$$

Pentru a atinge eficienţe mari ale îndepărtării NO şi SO_2 este nevoie de un exces mare de agent de reducere, care este apoi oxidat pentru a evita emisia de CO în gazele reziduale. Chiar dacă regenerarea catalizatorului nu este completă, s-a observat că reacţiile de reducere cu CO şi H_2 sunt catalizate şi de FeS, care însă reduce NO până la NH_3. Amoniacul se formează în cantităţi mari şi atunci când în amestecul de reacţie există apă. Procesul nu este avantajos datorită formării

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

amoniacului şi datorită necesităţii regenerării cu oxigen a catalizatorului, fapt ce conduce la prezenţa accidentală nedorită a oxigenului în amestecul de reacţie supus reducerii.

Un proces similar, folosit în sistemele de ardere catalitică în strat fluidizat, este cel în care catalizatorul–adsorbant este oxidul de calciu, care are activitate catalitică bună în reducerea NO şi N_2O cu CO, simultan cu absorbţia SO_2. Catalizatorul este însă foarte sensibil la prezenţa CO_2 în amestecul de reacţie, ce produce scăderea semnificativă a conversiei NO.

Din punct de vedere al mecanismului, pe aceşti catalizatori se consideră că reducerea cu CO decurge în două etape: o reducere a NO la N_2O, urmată de reducerea la N_2. Fiecare din aceste etape corespunde oxidării unui centru redus, deci oxigenul conţinut de NO este eliberat ca anion oxigen în oxidul metalic. Acesta din urmă este apoi redus de către CO. Dacă reducerea N_2O la N_2 este lentă, N_2O va fi desorbit de pe suprafaţă înainte de a fi redus la N_2:

$$2\,NO + M_{(nc)} \longrightarrow MO + N_2O \qquad (3.38)$$

$$N_2O + M_{(nc)} \longrightarrow MO + N_2 \qquad (3.39)$$

$$MO + CO \longrightarrow M_{(nc)} + CO_2 \qquad (3.40)$$

unde $M_{(nc)}$ este un centru metalic cu nesaturare coordinativă. Ca urmare, disocierea NO are loc doar în zonele unde sunt disponibili centri activi liberi. Pe acelaşi adsorbant, NO se adsorbe mai puternic decât CO, iar adsorbţia NO depinde de starea de reducere a oxidului.

Un alt tip de catalizatori studiaţi este cel al **oxizilor metalelor tranziţionale depuşi pe diverse suporturi**. Dintre aceste metale, cuprul este mult studiat, datorită activităţii sale în alte reacţii de îndepărtare a NO_x. Aşa cum am arătat în capitolul anterior, activitatea cuprului se crede că este legată de un ciclu redox Cu^{2+}-Cu^{+}. Suportul are însă o influenţă considerabilă asupra performanţelor catalitice. De exemplu, depunerea pe site moleculare $AlPO_4$ sau APSO-11 are ca efect reducerea cu CO doar la peste 300°C, temperatură la care are loc şi reducerea oxidului depus. Depunerea pe site AlPO-5, SAPO-5 sau ZSM-5 conduce la o activitate mai bună decât depunerea pe alumină, aşa cum se observă în tabelul 3.3:

Tabelul 3.3. Conversia NO în N_2 şi a CO în CO_2 la 300°C, pe catalizatori de cupru depus pe diverse site moleculare.

Catalizator	Conversia NO la N_2 (%)	Conversia CO la CO_2 (%)
Cu-AlPO-5	97	98
Cu-SAPO-5	78	99
Cu-ZSM-5*	93	100
Cu/γ-Al_2O_3	66	76

*- teste catalitice la 200°C

Diferenţele între valorile conversiilor NO şi CO au fost puse pe seama faptului că CO participă la două procese paralele competitive, şi anume reducerea catalitică a NO şi reducerea catalizatorului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dintre catalizatorii de **metale depuse pe suport**, cuprul este din nou foarte studiat, din motivele deja enunţate. La dispersii mari, când este prezent sub formă de clusteri de mici dimensiuni sau mici cristalite, cuprul interacţionează cu NO, pe care îl activează. Această interacţiune conduce la o chemosorbţie puternică a NO cu oxidarea rapidă a Cu^0 la Cu^+ şi, în măsură mult mai mică, la Cu^{2+}. Formarea de CO_2, N_2O şi specii izocianat (NCO) decurge deja la temperatura camerei.

Catalizatorii de acest tip sunt dezactivaţi la temperaturi ridicate, în prezenţa apei sau oxigenului în exces. Dezactivarea la temperatură ridicată a unora dintre catalizatori se datorează procesului de sinterizare. Prezenţa apei conduce la formarea unor cantităţi mari de amoniac, fără modificarea valorilor conversiei, iar oxigenul duce la scăderea conversiei până aproape la zero la valori ale concentraţiei apropiate de cele stoechiometrice pentru oxidarea CO.

Reacţiile de reducere a oxizilor de azot pe **metale nobile** prezintă un interes deosebit, datorită utilizării unora dintre metalele nobile în catalizatorii auto. Există numeroase studii privind reducerea neselectivă cu CO sau H_2 pe rhodiu, platină, ruteniu şi, mai nou, paladiu. Deşi reducerea NO cu hidrogen (provenit din combustia hidrocarburilor şi din reacţia gazului de apă) începe la temperaturi mai scăzute decât pentru CO, reacţia NO + CO are şi ea un rol important, deoarece concentraţia CO în gazul de evacuare este, în general, de aprox. 10 ori mai mare decât cea a hidrogenului.

Natura metalului nobil este extrem de importantă. În figura 3.1 sunt prezentate rezultatele obţinute pe catalizatori de metale nobile (Pt, Pd, Rh, Ru) depuse pe suport de alumină. Se observă că ruteniul este cel mai activ dintre metale, temperatura necesară pentru conversia NO fiind cea mai scăzută pentru acesta. Ordinea de activitate este Ru > Rh > Pd > Pt. Alte studii au demonstrat activitatea ridicată a iridiului în reacţia de reducere cu CO chiar în prezenţa unui exces de oxigen în gaze.

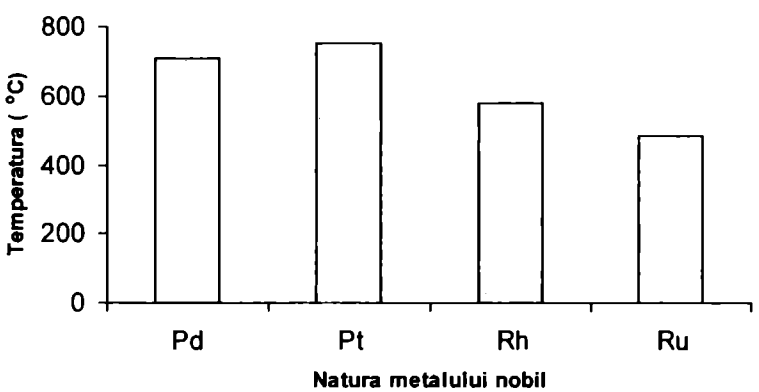


Figura 3.1. Activitatea unor catalizatori de Ru în reducerea NO cu CO în funcţie de suport.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Natura metalului nobil, mai precis tăria legăturii metal-azot, este extrem de importantă pentru selectivitatea catalizatorului în formarea N_2. Rhodiul este mai activ şi mai selectiv în formarea azotului molecular decât Pt sau Pd, datorită faptului că în condiţiile de reacţie suprafaţa lui este acoperită în mare măsură de azot, în timp ce pe platină concentraţia acestuia este foarte mică. Pe Pt sau Pd se formează în prezenţa hidrogenului cantităţi mari de amoniac.

Natura suportului are o influenţă marcantă asupra formării intermediarilor şi produşilor de reacţie, deci asupra activităţii finale a catalizatorului, prin gradul de reducere al metalului şi suportului în condiţiile de reacţie. Astfel, pentru catalizatorii de ruteniu depunerea pe ZnO conduce la o dispersie foarte bună a metalului, care interacţionează puternic cu oxidul de zinc, iar reducerea la ruteniu metalic devine extrem de dificilă. Paladiul depus pe ZnO formează prin reducere un compus intermetalic PdZn, pe care descompunerea intermediarilor de reacţie se realizează mai rapid decât în cazul Ru.

De asemenea, s-a observat că în cazul în care suportul catalizatorului conţine oxid de ceriu activitatea este mult îmbunătăţită, fapt care a fost pus fie pe seama preluării de către ceriu a oxigenului produs prin descompunerea NO, fie a adsorbţiei NO nu numai pe metalul nobil, ci şi pe CeO_2, care promotează descompunerea NO. În plus, ceriul are şi rol de stabilizator al dispersiei metalului nobil pe suport.

Un alt parametru important este dimensiunea particulelor metalice depuse pe suport. De exemplu, pentru catalizatorii de Rh/Al_2O_3 creşterea dimensiunilor particulelor metalice (între anumite limite) duce la creşterea substanţială a vitezei de reacţie.

În literatură au fost propuse trei mecanisme diferite pentru reducerea NO cu CO pe metale nobile depuse pe suport. Mecanismul cel mai des citat este de tip Langmuir- Hinshelwood, cu adsorbţia asociativă puternică atât pentru CO, cât şi pentru NO pe centrii activi liberi ai metalului, reacţiile (3.41) şi (3.42). Disocierea ulterioară a NO necesită un centru vacant adiacent, (3.43), iar atomii de azot adsorbiţi se pot recombina cu formarea N_2, reacţia (3.44), sau pot reacţiona cu NO pentru a forma N_2O (3.45) sau N_2 gazos (3.46), cu formarea unui alt atom de oxigen adsorbit. La rândul lui, N_2O se poate descompune pe suprafaţă, (3.47), sau se poate desorbi ca produs de reacţie. CO adsorbit îndepărtează oxigenul adsorbit, cu formare de CO_2 care se consideră că se desoarbe foarte rapid, reacţia (3.49). Prin reacţia dintre NO şi oxigenul adsorbit se pot forma mici cantităţi de NO_2:

$$NO + * \longrightarrow NO\text{-}* \qquad (3.41)$$

$$CO + * \longrightarrow CO\text{-}* \qquad (3.42)$$

$$NO\text{-}* + * \longrightarrow N\text{-}* + O\text{-}* \qquad (3.43)$$

$$2\ N\text{-}* \longrightarrow N_2 + 2\ * \qquad (3.44)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$N\text{-}* + NO \longrightarrow N_2O\text{-}* \quad (3.45)$$

$$N\text{-}* + NO \longrightarrow N_2 + O\text{-}* \quad (3.46)$$

$$N_2O\text{-}* \longrightarrow N_2 + O\text{-}* \quad (3.47)$$

$$N_2O\text{-}* \longrightarrow N_2O_g \quad (3.48)$$

$$CO\text{-}* + O\text{-}* \longrightarrow CO_{2,g} + 2\,* \quad (3.49)$$

$$NO + O\text{-}* \longrightarrow NO_{2,g} \quad (3.50)$$

Există unele opinii conform cărora acest mecanism funcţionează şi în prezenţa oxigenului în amestecul de alimentare, deşi în general se consideră că la concentraţii mari oxigenul inhibă adsorbţia NO. Aceste reacţii pot fi exprimate prin următoarele trei căi principale:

$$2\,NO + 2\,CO \longrightarrow N_2 + 2\,CO_2 \quad (3.51)$$

în care produsele de reacţie sunt doar CO_2 şi N_2, formate în raportul de 2:1;

$$2\,NO + CO \longrightarrow N_2O + CO_2 \quad (3.52)$$

$$N_2O \longrightarrow N_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

în care raportul produselor $CO_2/(N_2 + N_2O)$ este de 1:1;

$$2\,NO \longrightarrow N_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \quad (3.53)$$

$$N_2O \longrightarrow N_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

Această din urmă cale include doar transformările oxidului nitric şi poate avea loc alături de oricare din căile precedente de reacţie. Cunoscând raportul dintre produsele de reacţie se poate determina calea de transformare pe catalizatorul ales.

Într-o altă variantă propusă în literatură, disocierea NO adsorbit nu se face cu ajutorul unui centru vacant, ci este asistată de CO adsorbit, cu formare de CO_2 gazos, un atom de azot adsorbit şi un centru vacant:

$$CO\text{-}* + NO\text{-}* \longrightarrow CO_{2,g} + N\text{-}* + * \quad (3.54)$$

În acest mecanism nu a fost considerată influenţa oxigenului.

Cel de-al treilea mecanism propune reacţia a două molecule de NO adsorbite, pentru a forma fie N_2 fie N_2O în fază gazoasă şi oxigen adsorbit. Nici în acest mecanism nu sunt necesari centri vacanţi pentru disocierea NO şi se consideră că nu este inhibat de prezenţa oxigenului.

Comparând rezultatele obţinute pe catalizatori de Pt şi Pd, s-a observat că reacţia CO+NO este sensibilă la structură, faţa (110) a paladiului fiind mult mai activă decât faţa (111), fie a paladiului, fie a platinei. Efectul este datorat treptelor de pe suprafaţă, a cărei activitate se consideră că este cu mai multe ordine de mărime superioară celei a suprafeţei plane (111). De altfel, suprafeţele cu defecte ale metalelor nobile s-au dovedit mult mai active şi în alte reacţii implicând oxizii de azot.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru catalizatorii de Pd şi Pt viteza de formare a CO_2 are un maxim la temperatura de 700 K. La temperatură scăzută viteza reacţiei este limitată de desorbţia CO, care inhibă adsorbţia şi disocierea NO. Pe măsură ce temperatura creşte moleculele de CO se desorb, lăsând liberi centrii activi pentru adsorbţia NO. La temperaturi peste 700 K viteza de reacţie este limitată de adorbţia CO.

Prin modificarea catalizatorilor de platină cu promotori (ca oxizi de W, Mo, Na etc.) s-a obţinut o creştere a activităţii catalitice, o fereastră mai largă de operare pentru catalizator şi o scădere importantă a selectivităţii pentru N_2O faţă de catalizatorul nemodificat. De exemplu, adiţia WO_3 la un catalizator Pt/SiO_2 conduce la o slăbire a adsorbţiei CO pe suprafaţă, mărind astfel suprafaţa disponibilă pentru adsorbţia NO. S-a sugerat şi că la interfaţa dintre WO_x şi cristalitele de platină se formează noi centri pentru adsorbţia NO. Selectivitatea pentru N_2 poate fi îmbunătăţită prin modificarea cu oxid de cobalt sau de mangan, care prin prereducere conţin vacanţele de oxigen necesare pentru disocierea NO.

Un alt metal care s-a dovedit activ în reducerea NO cu CO este aurul. La temperatură scăzută, acesta este mai activ decât catalizatorii de Rh, Pt şi Pd, dar proprietăţile catalizatorului depind în mare măsură de metoda de preparare, mai precis de starea aurului. Mecanismul propus pe baza rezultatelor experimentale sugerează etape similare cu cele ce au loc pe platină.

Dezactivarea catalizatorilor metale nobile poate apărea prin sinterizare. Atât pentru Pt cât şi pentru Rh, condiţiile reducătoare nu produc deteriorarea dispersiei metalului, chiar la temperaturi ridicate, dar în condiţii oxidante Rh se oxidează cu uşurinţă şi trece în stratul de suport. Spre deosebire de platină, rhodiul se reduce şi se oxidează uşor chiar în condiţii relativ blânde. Reducerea oxidului de rhodiu reface doar parţial activitatea, prin formarea unor particule de dimensiuni mai mari. Un alt proces prin care catalizatorul se dezactivează este pierderea metalului nobil în condiţiile de reacţie. Rhodiul puternic dispersat pe silice poate fi eliminat de pe suprafaţă în condiţii de temperatură medie, în amestecul de reacţie (NO + CO). Acest fenomen este împiedicat de prezenţa ceriului în suportul catalizatorului. Dacă Rh este depus pe alumină fenomenul nu se petrece, deci rolul suportului este esenţial în acest proces datorită interacţiunilor cu metalul nobil. Prezenţa oxizilor sulfului duce, de asemenea, la dezactivare, care este mai severă pentru paladiu decât pentru alte metale nobile.

Catalizatorii de tip **perovskit** $LaMO_3$ (M = Fe, Co, Mn, Cr) preparaţi prin diferite metode, ca şi cei în care M este parţial substituit cu platină, prezintă o activitate notabilă în reducerea NO cu CO, în pofida suprafeţei specifice reduse. Activitatea este legată de uşurinţa cu cu care poate fi îndepărtat oxigenul, fie din stare adsorbită, fie din reţeaua cristalină. $LaMnO_3$, de exemplu, este un compus ne-stoechiometric ce prezintă vacanţe de cationi, însoţite de formarea de ioni Mn^{4+} şi exces

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de oxigen, fiind unul din puţinele sisteme perovskit ce prezintă acest exces (compoziţie $LaMnO_{3.12}$), localizat în vacanţele de cation. Activitatea catalitică ridicată în reducerea NO cu CO (conversia NO peste 90%) este însoţită de o selectivitate pentru N_2 de 100% la temperaturi peste 500°C. Mecanismul reacţiei este similar cu cel discutat pentru metale nobile, cu adsorbţia ambilor reactanţi, disocierea NO şi reacţia CO adsorbit cu oxigenul generat din disociere. La temperaturi sub 350°C şi la grade mici de conversie pentru NO şi CO, raportul puţin peste unitate dintre CO_2 şi (N_2+N_2O) indică o transformare prin reacţia (3.52), cu o oarecare participare a reacţiei (3.53). La temperaturi mai mari raportul se apropie de valoarea 2, ceea ce sugerează o modificare a căii de reacţie, cu participarea intensă a reacţiei (3.51), care devine singura cale de transformare la temperaturi peste 450°C.

Atunci când reducătorul este hidrogenul, reacţiile ce pot avea loc sunt:

$$2\,NO + 2\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O \qquad (3.55)$$

$$2\,NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O \qquad (3.56)$$

$$2\,NO + 5\,H_2 \longrightarrow NH_3 + 2\,H_2O \qquad (3.57)$$

Ultimele două reacţii dau naştere unor produse nedorite, de aceea catalizatorul trebuie să fie selectiv pentru producerea azotului molecular. Un exemplu de evoluţie a selectivităţii pentru cele trei produse de reacţie este prezentat în tabelul 3.4, pentru un catalizator de Ru/MgO.

Tabelul 3.4. Activitatea Ru/MgO în reducerea catalitică a NO cu H_2.

Temperatură (°C)	120	160	200
Conversia NO (%)	7.7	64.4	100.0
Selectivitatea (%) N_2O	100.0	67.7	0.0
N_2	0.0	32.1	92.8
NH_3	0.0	0.2	7.2

Ca şi în cazul reducerii cu CO, se consideră că defectele de pe suprafaţa metalului nobil constituie centrii activi unde are loc adsorbţia disociativă a NO. La temperatură scăzută (120°C) suprafaţa catalizatorului de Ru/MgO este acoperită în mare măsură de oxigen, iar atomii de azot formaţi prin adsorbţia disociativă a NO se combină preferenţial cu NO pentru a forma N_2O. La creşterea temperaturii această cale de transformare este treptat înlocuită de cea de formare a N_2 şi apoi NH_3, datorită îndepărtării de pe suprafaţă a O-* de către hidrogenul adsorbit, H-*. În acest fel este intensificată disocierea NO, ceea ce duce la creşterea conversiei. Selectivitatea pentru NH_3 este puternic influenţată de raportul H_2:NO.

Pentru catalizatorii de platină conversiile sunt foarte ridicate chiar la temperaturi scăzute (de exemplu, 95% la 100°C pentru Pt/C), dar selectivitatea pentru N_2O este mare (aprox. 40% la aceeaşi temperatură), ceea ce constituie un dezavantaj major.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Natura suportului utilizat pentru metalul nobil este şi în acest caz foarte importantă. Platina depusă pe SiO_2 sau $La_{0,5}Ce_{0,5}MnO_3$ s-a dovedit mai activă la temperaturi scăzute decât cea depusă pe alumină, în prezenţa oxigenului în gazele de reacţie. În cazul oxidului mixt La-Ce-Mn-O performanţele superioare au fost atribuite vacanţelor de oxigen, aflate pe suprafaţa suportului în vecinătatea particulelor de platină, care se crede că au un rol important în mecanism.

În reacţia de reducere a NO cu hidrogen în prezenţa oxigenului, atât pe catalizatorii de platină, cât şi pe cei cu paladiu a fost observată apariţia a două maxime ale conversiei, la 100 şi 300°C, ceea ce sugerează modificarea căii de transformare la creşterea temperaturii: reducerea directă a NO cu hidrogen la aprox. 100°C, apoi reducerea cu hidrogen a NO_2 generat in situ, la aprox. 300°C.

Mecanismul procesului de reducere cu hidrogen este încă neclar. S-a presupus că reacţia decurge prin formarea unor intermediari (HNO_x), specii care se descompun apoi cu formare de N_2O, NH_3 şi H_2O. O altă posibilitate este descompunerea disociativă a NO, care poate fi urmată de mai multe reacţii paralele: recombinarea a doi atomi de azot pe suprafaţă, cu formarea N_2; reacţia azotului cu o moleculă de NO şi formarea N_2O; hidrogenarea cu formare de NH_3 prin intermediari NH_x. S-a observat existenţa unei competiţii între recombinarea a 2 N-* cu formarea N_2 şi reacţia dintre N-* şi H-* cu formare de NH_3, raportul dintre cele două căi de reacţie fiind reglat de adsorbţia hidrogenului.

3.2.2.3. Reducerea catalitică selectivă cu hidrocarburi

Pentru motoarele automobilelor alimentate cu benzină şi motorină pot fi obţinute economii importante de combustibil atunci când funcţionarea are loc în condiţii bogate în oxigen. Totuşi, catalizatorii convenţionali de post-combustie nu pot realiza reducerea NO_x în aceste condiţii net oxidante. Ca urmare, îndepărtarea NO_x din gazele de post-combustie de la aceste autovehicule rămâne o provocare pentru cataliza de mediu, în literatură fiind prezentate numeroase studii de reducere cu hidrocarburi în condiţii de exces de oxigen.

Catalizatori cum sunt Cu-ZSM-5 şi Ag-Co_3O_4 sunt foarte activi pentru descompunerea NO_x, dar activitatea scade mult în prezenţa oxigenului şi SO_2. Recent a fost însă descoperit procesul de reducere catalitică selectivă a NO cu hidrocarburi, în atmosferă oxidantă, prin care formarea azotului molecular este mult intensificată în prezenţa oxigenului (care este esenţial pentru producerea reacţiei), nu este deranjată de cantităţi mici de SO_2 şi se pare că nu are dezavantajele sistemelor actuale de reducere selectivă (cu amoniac). În continuare sunt prezentate sistemele catalitice cu activitate promiţătoare în acest proces.

Zeoliţi schimbaţi ionic cu metale tranziţionale. Pe Cu-ZSM-5, primul catalizator testat în acest proces, gazele reducătoare au fost clasificate în două grupe: reducători selectivi (cum sunt

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

etena, propena, propanul, butanii, alcoolii etc.) şi reducători neselectivi (H_2, CO, metan). Aceştia din urmă nu realizează reducerea NO la azot molecular în prezenţa oxigenului. Trebuie remarcat însă faptul că metanul şi hidrogenul pot deveni reducători selectivi în prezenţa anumitor catalizatori.

Eficienţa îndepărtării NO depinde de natura hidrocarburii reducătoare, deoarece conversia maximă a NO este strâns legată de conversia completă a acesteia. De exemplu, etena este un reducător mai eficient pentru NO decât propena. Reacţia dintre NO şi etenă este foarte rapidă indiferent de viteza volumară, în timp ce oxidarea propenei cu oxigen are loc la temperaturi mai scăzute decât cele la care are loc reacţia cu NO şi propena este consumată preferenţial în această reacţie. Dacă cele două hidrocarburi sunt în amestec (aşa cum apar în gazele de la motoarele automobilelor, unde raportul lor molar este de aproximativ 3:1), atunci contribuţia propenei la reducerea NO este neglijabilă, reacţia având loc aproape numai cu etenă. Se consideră că între etenă şi propenă există o interacţiune cinetică antagonică (opusul interacţiunii sinergice), care poate fi explicată prin procese de adsorbţie/difuzie competitive ale celor două alchene în canalele zeolitului. Un reducător eficient este considerat şi i-butanul, pentru care au fost obţinute conversii semnificativ mai mari decât pentru neopentan sau trimetilpentan.

Reducerea selectivă la N_2 depinde de concentraţiile reducătorului şi oxigenului în gazele supuse tratării. Creşterea concentraţiei de hidrocarbură duce la o creştere mare a conversiei şi selectivităţii în proces, chiar la concentraţii ale oxigenului mult mai mari decât cele necesare pentru oxidarea completă a hidrocarburii.

Pentru catalizatorii ZSM-5 a fost observată creşterea vitezei de reacţie la creşterea concentraţiei aluminiului în reţea, ceea ce arată că protonii joacă un rol important în procesul de reducere, fiind consideraţi centri activi pentru îndepărtarea NO prin reducere cu metan. Tăria acidă a protonilor este un factor important, activitatea catalitică a H-ZSM-5 fiind ceva mai mare decât a H-MOR şi mult mai ridicată decât a H-Y, în concordanţă cu ordinea tăriei acide a protonilor în aceşti zeoliţi.

De asemenea, procedura de introducere a cuprului în zeolit pare să joace un rol extrem de important în activitatea catalizatorului final. În tabelul 3.5 sunt prezentate rezultate obţinute la reducerea NO cu propenă pe catalizatori Cu-ZSM-5 obţinuţi prin diferite metode.

Proba 1 de catalizator a prezentat activitate maximă la 673 K (conversia NO aproape 100%). Activitatea probei 2 este mult mai scăzută, ca şi a celei preparate prin schimb ionic în fază solidă, dar catalizatorul obţinut prin impregnare este aproape inactiv în condiţiile utilizate. În probele preparate prin schimb ionic în exces, cuprul apare ca fiind foarte bine dispersat sub forma unor cristalite mici. În proba 2, care a avut un grad mai mare de agregare a cuprului, conversia a fost mai scăzută. Pentru probele 4 şi 5, deşi o parte din cationii de cupru sunt prezenţi sub formă bine

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dispersată, există o parte a cuprului sub forma unor agregate mari. În catalizatorul preparat prin impregnare cuprul nu se poate dispersa pe suprafață datorită lipsei schimbului ionic între CuO și ionii Na^+, iar pe suprafața externă există agregate mari de oxid de cupru. Rezultatul cel mai surprinzător este al probei obținute prin amestec mecanic, pentru care probabil o parte din cupru există sub formă dispersată în canalele Na/ZSM-5.

Tabelul 3.5. Activitatea catalitică în reducerea NO cu propenă pe diverși catalizatori Cu-ZSM-5.

	Catalizator	Metoda de preparare	Activitatea catalitică	
			Conversia NO la 673 K (%)	Frecvența de ciclu (molec/ at Cu · min)
1	2,6% Cu/Na-ZSM-5	Schimb ionic în exces	93,5	12,0
2	3,5% Cu/H-ZSM-5	Schimb ionic în exces	63,5	6,2
3	2,9% Cu/Na-ZSM-5	Impregnare	13,6	0,46
4	1,7% Cu/H-ZSM-5	Schimb ionic în fază solidă	49,8	9,8
5	2,9% Cu/Na-ZSM-5// H-ZSM-5	Amestec mecanic 1:1	31,1	6,4
6	H-ZSM-5		13,8	-

Activitatea Cu-MFI crește cu gradul de schimb ionic cu cupru, atingând un maxim la valori de schimb de 80-100%, după care are o scădere ușoară. Această comportare este în contradicție cu faptul că în procesul de descompunere a NO_x catalizatorii de acest tip nu prezintă activitate la grad de schimb mai mic de 40%. Diferențele reflectă însă mecanismele diferite în cele două procese.

A fost observat un paralelism între profilul curbei de conversie a NO și profilul concentrației ionului Cu^+, ceea ce sugerează faptul că acest ion este centrul activ în reacția de reducere cu hidrocarburi. Concentrația ionului cupros este ridicată chiar și în prezența excesului de oxigen, dar formarea lui se produce numai în prezența hidrocarburii reducătoare. De exemplu, pentru reducerea cu propenă:

$$O\text{-}Cu^{2+} + C_3H_6 \longrightarrow O\text{-}Cu^{2+}\text{---}C_3H_6 \longrightarrow Cu^{+}\text{---}C_xH_y + CO_2 + H_2O \quad (3.58)$$

Complexul format reacționează apoi cu NO și O_2:

$$Cu^{+}\text{---}C_xH_y + NO + O_2 \longrightarrow O\text{-}Cu^{2+} + N_2 + CO_2 + H_2O \quad (3.59)$$

Intermediarii formați pot fi de tip alilic, compuși oxigenați sau materiale carbonoase (cocs). În această variantă de mecanism, rolul excesului de oxigen este să prevină reducerea Cu^+ la cupru metalic, reacție care ar duce la dezactivarea catalizatorului. Concentrația oxigenului trebuie să fie cel puțin egală cu cea necesară pentru oxidarea completă a hidrocarburii. Numărul de centri activi $Cu^+\text{---}C_xH_y$ este influențat atât de temperatura de reacție, cât și de raportul dintre oxigen și hidrocarbură.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Catalizatorii de tip Cu-MFI sunt foarte activi în procesul de reducere selectivă cu hidrocarburi, dar au o stabilitate termică şi o rezistenţă la vapori de apă reduse, care ar trebui îmbunătăţite. Activitatea acestor catalizatori este mai bună decât a metalelor nobile în condiţii de exces de oxigen, dar nu este suficient de ridicată pentru a putea fi folosiţi în catalizatorii auto. La temperaturi moderate dezactivarea lor se produce mai ales datorită migrării parţiale a cuprului în poziţii care sunt inaccesibile moleculelor reactante, degradarea zeolitului în sine (distrugerea reţelei sau dealuminarea) fiind limitată. La temperaturi foarte ridicate o parte din ionii de Cu se aglomerează în particule inactive de CuO. Efectul inhibitor observat în prezenţa apei la temperaturi scăzute este reversibil, dar la temperaturi ridicate apa dezactivează ireversibil catalizatorul. Dezactivarea a fost legată de dealuminarea care apare în condiţii umede, datorită formării de acizi prin reacţiile dintre H_2O, NO, O_2 şi NO_2.

Faptul că activitatea catalitică a Cu-ZSM-5 creşte mult în prezenţa unor cantităţi mici de oxigen a sugerat că intermediarul în reacţie ar putea fi o hidrocarbură parţial oxigenată. Considerându-se că unii compuşi oxigenaţi ar putea fi mai activi decât alcanii sau alchenele, s-a încercat folosirea lor în reacţia de reducere a NO_x. Au fost utilizaţi alcooli C_1-C_3, aldehide, cetone, eteri. Activitatea cea mai bună a fost obţinută în prezenţa propanolului, care s-a dovedit aproape la fel de eficient ca propena, dar pentru aceşti reactanţi chiar şi cantităţi mici de oxigen duc la scăderea conversiei.

Cationul de schimb în structura ZSM-5 are o influenţă foarte mare în reducerea selectivă cu hidrocarburi. De exemplu, catalizatorii de tip ZSM-5 schimbaţi ionic cu galiu sau indiu prezintă activitate în reducerea cu metan sau propan. Ordinea observată pentru mai mulţi astfel de cationi metalici în reacţia de reducere a NO cu etenă este: Ag = Co = Zn = Cu > H = Ni > Pt > Mn > Fe = Ca = La = Pd > Cr > Na. Între cei mai activi, ordinea domeniilor de temperatură cu activitate maximă a fost: Cu (cu temperatura cea mai scăzută, 523 K) < Co (623 K) < H (673 K) < Ag (723-873 K) = Zn (873 K).

Din punct de vedere al rezistenţei hidrotermale, Co-ZSM-5 s-a dovedit mai stabil decât Cu-ZSM-5, scăderea activităţii în prezenţa apei fiind reversibilă. Dezactivarea este însă semnificativă: conversia NO scade şi maximul conversiei este deplasat spre temperaturi mai ridicate. Pe de altă parte, în aceste condiţii creşte selectivitatea pentru N_2 până la aproape 100%. Se consideră că dezactivarea este un efect cinetic, deci o scădere a vitezei de reacţie datorită adsorbţiei competitive dintre NO şi H_2O pe suprafaţă. Acest catalizator este mai eficient decât Cu- şi Fe-ZSM-5 în condiţii oxidante, nu conduce la formarea de N_2O, iar tratamentul hidrotermal a dus la creşterea activităţii. În plus, pe acest catalizator metanul este un reducător selectiv, ceea ce constituie un avantaj datorită faptului că metanul este uşor disponibil. Pe Co-ZSM-5 NO este redus complet la N_2 la 400°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nu numai cationul este important, ci şi suportul pe care este depus. Astfel, cobaltul depus pe alumină este total inert în reacţia de reducere a NO cu metan, iar Co-Y are o activitate scăzută în comparaţie cu Co-ZSM-5. Diferenţele sunt probabil produse de plasarea şi coordinarea diferită a cobaltului în reţelele respective, deoarece nu toţi centrii de cobalt sunt echivalenţi. Catalizatorii Co-ferierit sunt mai activi decât Co-ZSM-5 în condiţii de reacţie lipsite de SO_2 şi apă, dar sunt foarte sensibili la aceşti doi compuşi şi se dezactivează rapid.

Ca şi pentru alţi catalizatori, există pentru Co-ZSM-5 câteva probleme încă nerezolvate: rolul oxigenului, speciile active şi influenţa conţinutului de cobalt asupra performanţelor catalitice. La creşterea gradului de schimb ionic cu cobalt creşte şi conversia NO în procesul de reducere selectivă cu hidrocarburi. Există, însă, în ZSM-5 mai multe poziţii cationice, iar experimentele TPD cu NO au demonstrat prezenţa a cel puţin două tipuri de centri de cobalt în Co-ZSM-5 obţinuţi prin schimb ionic sau impregnare: ionii de tip α, localizaţi la peretele canalului drept, şi cei de tip β, localizaţi în intersecţiile canalelor. Se consideră că aceştia din urmă sunt cei care controlează activitatea. Din acest motiv, metodele de preparare, cum ar fi condiţiile hidrotermale în timpul sintezei zeolitului şi metoda de introducere a cationilor de cobalt, joacă un rol important în performanţele catalizatorului final.

Prezenţa oxigenului favorizează mai ales activarea hidrocarburii de către ionii de cobalt, considerată etapa determinantă de viteză în proces, iar oxidarea hidrocarburii depinde puternic de temperatura de reacţie şi de cantitatea de Co^{2+} introdusă în catalizator. Creşterea concentraţiei de cobalt duce la intensificarea reacţiilor de oxidare a hidrocarburii:

$$C_3H_8 + 5\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O \qquad (3.60)$$

reacţie ce are loc simultan cu cea de reducere a NO:

$$2\ NO + C_3H_8 + 4\ O_2 \longrightarrow N_2 + 3\ CO_2 + 4\ H_2O \qquad (3.61)$$

Cele două reacţii sunt paralele şi competitive. Cantitatea totală de NO ce se transformă în cea de-a doua reacţie este direct proporţională cu numărul de ioni Co^{2+} din ZSM-5. Din punct de vedere cinetic, ambele reacţii se intensifică la creşterea temperaturii, indiferent cât de active sunt speciile de cobalt prezente în zeolit. La temperaturi ridicate (peste 450°C), reacţia de oxidare a hidrocarburii va predomina, deoarece este mai favorizată termodinamic. Atunci când viteza acestei reacţii va deveni mai mare decât a reacţiei (3.61), aceasta din urmă va trece printr-un maxim şi apoi va scădea, datorită faptului că majoritatea hidrocarburii se transformă prin reacţia de oxidare.

Spre deosebire de catalizatorii cu Cu, în care ciclul redox între Cu^{2+} şi Cu^{+} se pare că este extrem de important pentru a cataliza reacţiile de reducere a oxizilor de azot, în Co-ZSM-5 ionul de Co^{2+} este greu de redus, deci mecanismul redox pare să nu joace nici un rol pentru acest catalizator.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Efectul dioxidului de sulf în reducerea NO pe Co-ZSM-5 depinde de concentraţia SO_2 şi de temperatură. În primele momente după adăugarea SO_2, conversia NO creşte substanţial, apoi scade lent la valori similare celor obţinute în absenţa sa. SO_2 micşorează şi conversia metanului, dar afectează numai combustia metanului la CO_2 şi apă, îmbunătăţind astfel selectivitatea acestuia pentru reacţia de reducere a NO. Acest fapt sugerează că centrii activi nu sunt uniformi pe suprafaţa catalizatorului, iar dioxidul de sulf otrăveşte selectiv centrii responsabili de combustia metanului. Prezenţa apei simultan cu SO_2 conduce la dezactivare.

Zeoliţii schimbaţi ionic cu fier s-au dovedit activi în această reacţie, Fe-ZSM-5 fiind mai activ decât Cu-ZSM-5 chiar în prezenţa apei, SO_2 şi la temperaturi scăzute. Pentru aceşti zeoliţi, introducerea fierului se realizează prin schimb ionic în fază solidă (cu $FeCl_2$) sau prin sublimarea $FeCl_3$ în forma acidă a zeolitului, metode care permit introducerea unor cantităţi mai mari de metal decât prin metoda clasică de schimb ionic. Speciile active se crede că sunt ioni de tip $[HO\text{-}Fe\text{-}O\text{-}Fe\text{-}OH]^{2+}$, formaţi prin hidroliza ionilor $FeCl_2^+$ în timpul spălării cu apă sau expunerii la vapori de apă, urmată de calcinare. Mecanismul propus pentru aceşti catalizatori este cel prin intermediar NO_2 (azotat adsorbit pe suprafaţa catalizatorului), urmat de reacţia cu hidrocarbura, cu formare de N_2 şi CO_2. Modificarea catalizatorului cu ceriu sau lantan îmbunătăţeşte şi mai mult performanţele catalitice în reducerea cu hidrocarburi. Dezavantajul acestor zeoliţi cu fier este dezactivarea ireversibilă în condiţii reducătoare la temperaturi ridicate, datorită aglomerării fierului sub forma Fe_3O_4, inactivă catalitic.

Trebuie menţionată şi activitatea **metalelor nobile depuse pe suport** (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir), care este destul de ridicată, dar numai într-un interval îngust de temperatură.

Catalizatorii de Pt/Al_2O_3 obţinuţi din precursori ce conţin clor reţin cantităţi mari de ioni Cl^- chiar după etapele de calcinare şi reducere, iar acest clor rezidual micşorează activitatea şi selectivitatea catalizatorului în reacţia de reducere a NO_x cu hidrocarburi. Adiţia de mici cantităţi de Ba promotează reacţia de reducere, probabil prin captarea clorului rezidual de către ionii promotorului.

S-a observat că prezenţa a mici cantităţi de SO_2 iniţial măreşte conversia NO în reducerea cu metanol atunci când se utilizează alumina, fapt ce a fost explicat prin creşterea aciditătii Brönsted a suportului la adsorbţia SO_2. Creşterea cantităţii de SO_2 dezactivează catalizatorul prin acoperirea cu specii sulfat.

Natura suportului are importanţă minoră asupra activităţii de reducere cu alchene, dar pentru alcani sunt mai activi catalizatorii Pt/SiO_2. Activitatea şi selectivitatea pentru N_2 depind nu numai de tipul de metal, suport şi agent reducător, ci şi de mărimea particulelor metalice: pentru platină, au fost obţinute cantităţi mai mari de N_2O atunci cât metalul a avut o dispersie foarte bună, iar

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

randamentul de N_2 a fost mai mare pe proba cu dispersie scăzută. S-a observat că viteza de reacţie creşte la creşterea dimensiunilor clusterilor metalici. Pt-ZSM-5 este activ la temperaturi scăzute, 473-523 K, chiar în prezenţa apei şi SO_2, iar rezultate similare au fost prezentate pentru Pt/Al_2O_3.

Dezavantajele utilizării platinei, indiferent de suportul utilizat, sunt formarea N_2O şi domeniul îngust de temperatură în care este activă. Dintre metalele nobile, rhodiul prezintă o selectivitate mai mare pentru formarea N_2 decât platina, dar performanţele sale sunt mult influenţate de suport: depunerea pe alumină duce la o activitate superioară faţă de depunerea pe suporturi cum sunt ZrO_2, ZnO sau TiO_2.

Paladiul este un catalizator foarte activ pentru reducerea NO cu metan în absenţa oxigenului, dar în prezenţa acestuia selectivitatea depinde mult de natura suportului utilizat. De exemplu, atunci când este depus pe SiO_2 sau alte suporturi inerte Pd catalizează oxidarea metanului cu viteză ridicată, iar NO nu este redus. În prezenţa unor suporturi acide comportarea este total diferită, Pd-ZSM-5 fiind eficient pentru reducerea NO cu metan, dar cu valori ale conversiei mai scăzute decât cele obţinute pe Co-ZSM-5. Morfologia speciilor oxidate de paladiu depinde de cantitatea de metal şi de aciditatea suportului. La concentraţii mici de paladiu depus pe suporturi acide, particulele metalice sunt transformate rapid în ioni Pd^{2+} în contact cu amestecul de reacţie. Dimpotrivă, pe materiale neacide transformarea conduce la clusteri PdO, care favorizează combustia hidrocarburii. Selectivitatea mare prezentată de catalizatorii de paladiu cu concentraţii mici de metal depus pe suporturi acide a fost atribuită stabilizării acestor ioni Pd^{2+}. Conversia NO depinde de concentraţia de paladiu în catalizator, pentru Pd/H-ZSM-5 maximul fiind observat la 0.3% Pd. Modificarea suportului de alumină cu CeO_2 are ca efect limitarea dezactivării catalizatorului de Pd/Al_2O_3-CeO_2 prin siterizarea metalului, ca şi menţinerea stării de oxidare a paladiului la 2+. Aceste efecte au fost explicate prin intercaţiunea Pd cu CeO_2, acesta din urmă acţionând ca promotor structural (primul efect) sau ca „tampon" în timpul procesului: preia oxigenul în condiţii oxidante ş îl eliberează în condiţii reducătoare, făcând ca vecinătatea paladiului să fie stabilă.

Două mecanisme de reacţie sunt propuse pentru reducerea cu metale nobile: disocierea NO pe metalul nobil urmată de curăţarea de către hidrocarbură a oxigenului de pe suprafaţă, sau reacţia NO cu o specie rezultată din oxidarea parţială a hidrocarburii. Prin această din urmă reacţie se formează specii C-N (de tip cian sau izocianat), care apoi reduc NO la N_2 şi N_2O.

Pentru catalizatorii de **oxizi ai metalelor tranziţionale depuşi pe suport**, natura suportului are un rol important. Astfel, pentru oxidul de cupru depus pe Al_2O_3 activitatea catalitică este mai ridicată decât în cazul depunerii pe silice sau alumo-silice. Totuşi, activitatea Cu/Al_2O_3 nu este la fel de bună ca aceea a Cu-ZSM-5, datorită diferenţelor mari de dispersie a metalului. Se pare, deci,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

că centrii activi sunt ionii Cu^{n+} izolaţi, în timp ce agregatele mari de CuO sau Cu_2O duc la o activitate mult mai scăzută.

Un catalizator foarte activ s-a dovedit AgO/Al_2O_3, care a condus la conversii de peste 90% în prezenţa etanolului ca reducător, chiar în condiţii de exces mare de oxigen. Conversia maximă se obţine pentru concentraţii de ~ 2% Ag, la 350-400°C, la concentraţii mai mari ale argintului şi la temperaturi de peste 450°C etanolul fiind oxidat preferenţial de către oxigen, fără reducerea NO_x. Adiţia de cantităţi mici de cesiu îmbunătăţeşte performanţele catalizatorului, prin creşterea stabilităţii dispersiei oxidului de argint. Mecanismul se crede că implică formarea unor specii izocianat pe suprafaţă, care sunt apoi descompuse cu formare de N_2 şi oxizi de carbon:

$$NCO_{(a)} + NO \text{ şi/sau } O_2 \longrightarrow N_2 + CO_x \ (x = 1,2) \qquad (3.62)$$

Introducerea apei sau SO_2 în alimentare duce la o uşoară scădere a conversiei NO (până la ~ 80%) şi la deplasarea maximului conversiei spre temperaturi cu 100-150°C mai mari. În prezenţa SO_2 dezactivarea este datorată formării Ag_2SO_4, care este inactiv în reacţia de reducere a NO_x. Activitatea ridicată a argintului este datorată interacţiunilor cu suportul de alumină, deoarece pe alte suporturi performanţele au fost mult mai slabe.

Un **oxid mixt** Zn-Al-Ga cu structură spinel s-a dovedit mai activ pentru reducerea NO_x cu hidrocarburi decât oxizii simpli (Al_2O_3, Ga_2O_3 sau sistemele binare de tip spinel $ZnAl_2O_4$ şi $ZnGa_2O_4$). Mecanismul presupus este prin intermediul NO_2, rolul oxigenului fiind şi de oxidare a NO şi nu doar de activare a hidrocarburii. Alţi oxizi micşti menţionaţi în literatură sunt $NiO-Ga_2O_3$, $In_2O_3-Al_2O_3$. $Al_2O_3-Ga_2O_3$, $SrO-La_2O_3$, a căror activitate a fost investigată din punctul de vedere al rezistenţei la apă şi SO_2. Pentru toţi catalizatorii au fost observate efecte negative în prezenţa acestor componente, dar în măsură diferită.

Au mai fost studiate sisteme Co/Al_2O_3 (ca atare sau promotat cu Sn pentru împiedicarea formării Co_3O_4, inactiv în reacţia de reducere, dar foarte activ pentru oxidarea hidrocarburii), Co/ZrO_2, Ba/MgO, Sr/La_2O_3 etc. Sistemele de acest tip suferă însă o dezactivare severă în prezenţa apei, ceea ce le face neatractive din punct de vedere practic.

Din analiza sistemelor catalitice studiate pentru reducerea cu hidrocarburi se poate observa că nici un sistem catalitic monofazic nu poate satisface cerinţele practice pentru un motor cu ardere săracă. Din punct de vedere practic, domeniile înguste de temperatură pentru catalizatorii individuali reprezintă o problemă serioasă pentru reducerea NO_x cu hidrocarburi. Pentru lărgirea domeniului activ de temperatură au fost studiate şi sisteme catalitice duale sau cu mai multe straturi, în care în care acestea au funcţii specifice şi lucrează la temperaturi diferite. Într-un sistem dual, primul strat realizează reducerea selectivă a NO_x, iar celălalt descompunerea N_2O. Utilizând un prim strat de Pt/cărbune activ pentru reducerea cu propenă şi un al doilea de Fe-ZSM-5 pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

descompunerea N_2O s-au obținut conversii de 90% pentru NO și 100% pentru N_2O, la temperaturi între 475 și 700 K.

În ceea ce privește mecanismele de reacție, există în acest moment trei astfel de căi de reacție propuse:

- descompunerea NO duce la formarea de N_2, iar apoi hidrocarbura curăță oxigenul de pe suprafața catalizatorului, sau reacția de oxidare a hidrocarburii cu oxigenul este folosită pentru a ajusta starea de oxidare a ionului metalic activ:

$$2\ NO \longrightarrow N_2 + 2\ O_{ads} \quad (3.63)$$

$$HC\ (\text{hidrocarbură}) + O_{ads} \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad (3.64)$$

- unii din intermediarii de reacție (HC*) formați în oxidarea hidrocarburii au capacitatea de a reduce selectiv NO:

$$HC + O_2\ (\text{sau } NO_x) \longrightarrow HC^* + CO_2 + H_2O \quad (3.65)$$

$$HC^* + NO_x \longrightarrow N_2 + CO_2 + H_2O \quad (3.66)$$

Au fost sugerați ca intermediari de reacție fie compuși oxigenați generați din hidrocarbura inițială, fie materiale carbonoase catalitic active formate pe suprafața catalizatorului.

- oxizii de azot generați din NO și O_2, de exemplu NO_2, pot reacționa preferențial cu hidrocarbura:

$$NO + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow NO_2 \quad (3.67)$$

$$HC + NO_2 \longrightarrow N_2 + CO_2 + H_2O \quad (3.68)$$

Acest mecanism a fost observat pe catalizatorii de tip zeolit. Prima reacție este catalizată de ionul metalic, de exemplu Co^{2+}, în timp ce cea de-a doua are loc pe centrii acizi ai suportului, iar viteza de reacție crește cu tăria acidă a acestora. În acest proces, se presupune că pe suprafața catalizatorului se formează cantități mici de compuși ce conțin azot, iar aceștia reacționează cu NO_x pentru a forma legătura N-N. Dacă se consideră că hidrocarbura reducătoare este mai întâi protonată pe centrii acizi, viteza de reducere a NO_2 depinde de capacitatea centrilor acizi de a forma un carbocation, ceea ce explică ordinea activității pentru reducători, de exemplu: propenă > propan > metan.

Catalizatorii pentru reducerea selectivă cu hidrocarburi necesită încă studii numeroase pentru îmbunătățirea activității și selectivității, mărirea intervalului de temperatură în care poate avea loc reacția, creșterea duratei de viață (în special îmbunătățirea stabilității termice și a rezistenței la vapori de apă) și elucidarea mecanismului de reacție.

3.2.2.4. Reducerea selectivă cu compuși ai azotului

Compușii azotului sunt reducători selectivi pentru oxizii de azot. Molecula de NO reacționează cu agentul reducător (NX) și formează un complex intermediar NO-NX, în care

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

legătura N-O este slăbită. Acest lucru este posibil deoarece NO este prezent în complex ca $N\text{-}O^{\cdot}$, deci N-X este un donor de electroni.

$$NO + NX \rightleftharpoons NO\text{-}NX \rightleftharpoons N_2 + XO \quad (3.69)$$

Reacţia agentului reducător cu oxigenul este o reacţie secundară posibilă, dar nedorită, deoarece măreşte consumul de agent reducător:

$$NX + O_2 \rightleftharpoons NO + XO \quad (3.70)$$

Cel mai evident agent reducător selectiv este NH_2, deoarece prin reacţie cu NO formează N_2 şi H_2O. Utilizarea sa în practică nu este posibilă deoarece nu este o moleculă stabilă. Ca agenţi reducători se utilizează molecule care pot genera NH_2, ca:

$$NH_3 \longrightarrow NH_2 + H \quad (3.71)$$

$$NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 \longrightarrow 2\ NH_2 + CO \text{ sau } HNCO + NH_3 \quad (3.72)$$

$$N_2H_4 \longrightarrow 2\ NH_2 \quad (3.73)$$

$$CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3 + NH_2 \quad (3.74)$$

$$NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \longrightarrow -CH_2\text{-}CH_2- + 2\ NH_2 \quad (3.75)$$

Formarea NH_2 poate fi intensificată prin activare termică, reacţie cu un alt compus sau pe suprafaţa unui catalizator. Cei mai utilizaţi agenţi reducători sunt amoniacul şi ureea, restul se utilizează doar la scară de laborator.

Procesele de reducere selectivă cu compuşi ai azotului pot fi realizate fie catalitic, fie necatalitic, o comparaţie între cele două tipuri de procedee fiind prezentată în tabelul 3.6.

Tabelul 3.6. Comparaţie între procesele catalitice şi cele necatalitice de reducere selectivă cu compuşi ai azotului.

Parametru	Procese catalitice	Procese necatalitice
Temperatura de reacţie	150-500°C	600-1200°C
Intervalul de temperatură în care nu apar reacţii secundare semnificative	Larg, aprox. 300°C	Îngust, max. 100°C
Timp de rezidenţă tipic	0,25-2 s	0,05-0,25 s
Eficienţa îndepărtării NO_x	Până la 100%	Până la aprox. 70%

3.2.2.4.a. Reducerea necatalitică selectivă cu compuşi ai azotului.

Procedeul *Exxon Thermal deNOx* se desfăşoară la aproximativ 950°C şi presupune următoarele reacţii:

$$6\ NO + 4\ NH_3 \longrightarrow 5\ N_2 + 6\ H_2O \quad (3.76)$$

$$6\ NO + 8\ NH_3 \longrightarrow 7\ N_2 + 12\ H_2O \quad (3.77)$$

şi o reacţie secundară:

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ N_2 + 6\ H_2O \quad (3.78)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mecanismul prin care se desfăşoară procesul este unul radicalic înlănţuit şi este iniţiat de formarea radicalilor NH_2 din amoniac. Temperatura este un factor important în proces, iar controlul ei este esenţial pentru obţinerea unor eficienţe bune de îndepărtare a NO_x. La temperaturi ridicate (peste 985°C) rezultă concentraţii mari de radicali hidroxil, care conduc la formarea de NO. La temperaturi scăzute (sub 935°C) reacţia este inhibată de viteza prea mică de iniţiere şi ramificare, procesul fiind dominat de etapele de propagare şi întrerupere.

Formarea NH_2 din NH_3 este intensificată de adăugarea unor compuşi care să ofere o sursă rapidă de radicali hidroxil, cum sunt hidrogenul şi alcoolii.

Prin acest proces pot fi atinse eficienţe de aprox. 50%, iar investiţiile necesaresunt mici. Principalele dezavantaje sunt:

- fereastra îngustă de temperatură în care procesul este eficient (850-1050°C);
- raportul relativ ridicat NH_3: NO_x necesar pentru reducere;
- pierderile relativ mari de amoniac ce duc la formarea de săruri, în special în prezenţa cenuşii în suspensie, pe care amoniacul se adsoarbe.

Din aceste motive, procesul Exxon nu se utilizează pentru arzătoare alimentate cu cărbune.

Un alt agent reducător ce poate fi folosit este ureea, care se descompune în două moduri:

$$NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 \rightleftharpoons 2\,NH_2 + CO \qquad (3.79)$$

$$NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 \rightleftharpoons HNCO + NH_3 \qquad (3.80)$$

Rolul acidului izocianic (HNCO) în reducerea NO nu este foarte clar. Există cercetări care susţin că reducerea are loc la 400°C, alte lucrări însă arată că reacţia are loc doar la peste 1000°C după următorul mecanism:

$$HNCO + H \rightleftharpoons CO + NH_2 \overset{+NO}{\rightleftharpoons} N_2 + H_2O \qquad (3.81)$$

$$HNCO + OH \rightleftharpoons H_2O + NCO \overset{+NO}{\rightleftharpoons} N_2O + CO \qquad (3.82)$$

Procedeul care utilizează ureea ca agent reducător operează la o temperatură de 1000-1100°C. Au fost aduse unele îmbunătăţiri, cum ar fi adaosul unor compuşi chimici care să micşoreze temperatura de lucru, sau injectarea ureei sub forma unei soluţii apoase. Compuşii chimici care se adaugă sunt de două tipuri: compuşi oxigenaţi care să furnizeze radicali OH (care ajută la formarea radicalilor NH_2) şi compuşi care să furnizeze NH_i, cum sunt compuşii de amoniu.

Prin aceste îmbunătăţiri temperatura de reacţie poate fi coborâtă la aproximativ 600°C, iar eficienţa procesului ajunge la aprox. 85%, cu pierderi de amoniac sub 5-10 ppm. Procesul poate fi utilizat şi pentru arzătoare alimentate cu cărbune.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.2.2.4.b. Reducerea catalitică selectivă cu compuşi ai azotului

Reducerea selectivă poate fi operată catalitic, cu avantajul unor conversii mai mari ale NO_x (peste 80%) şi cu pierderi mai mici de agent reducător, în acelaşi timp temperaturile de operare fiind mult mai mici.

Reacţia NO cu NH_3 are loc numai în prezenţa oxigenului şi poate fi intensificată de prezenţa unui catalizator. Reacţiile care apar sunt:

$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightleftharpoons 4\ N_2 + 6\ H_2O \quad (3.83)$$

$$3\ NO + 2\ NH_3 \rightleftharpoons 5/2\ N_2 + 3\ H_2O \quad (3.84)$$

Pe lângă aceste reacţii principale, pot avea loc şi reacţii secundare, nedorite:

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ N_2 + 6\ H_2O \quad (3.85)$$

$$2\ NH_3 + 2\ O_2 \longrightarrow N_2O + 3\ H_2O \quad (3.86)$$

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 4\ NO + 6\ H_2O \quad (3.87)$$

$$4\ NH_3 + 7\ O_2 \longrightarrow 4\ NO_2 + 6\ H_2O \quad (3.88)$$

$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \longrightarrow 4\ N_2O + 6\ H_2O \quad (3.89)$$

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2 \quad (3.90)$$

$$2\ NO \longrightarrow N_2 + O_2 \quad (3.91)$$

$$NO + 2\ NH_3 + 4\ O_2 \longrightarrow 3\ NO_2 + 3\ H_2O \quad (3.92)$$

Cei mai mulţi dintre catalizatorii utilizaţi au una din următoarele funcţii:

- formarea de NH_2 adsorbit din NH_3; $NH_{2,ad}$ poate reacţiona cu NO (în fază gazoasă sau adsorbită) pentru a forma N_2 şi H_2O;

- formarea de NH_4 adsorbit din NH_3; $NH_{4,ad}$ reacţionează cu $NO_{2,ad}$ pentru a forma N_2 şi H_2O.

Catalizatorii care au fost studiaţi pentru acest proces sunt metale nobile depuse pe suport, oxizi metalici depuşi pe suport şi zeoliţi.

Metale nobile depuse pe suport. Principalele reacţii care au loc pe suprafaţa acestora sunt:

$$NH_{3,ad} \longrightarrow NH_{2,ad} + H_{ad} \quad (3.93)$$

$$NH_{2,ad} + NO_{ad} \longrightarrow (NO\text{-}NH_2)_{ad} \longrightarrow N_2 + H_2O_{ad} \quad (3.94)$$

$$H_{ad} + NO_{ad} \longrightarrow HNO_{ad} \quad (3.95)$$

$$2\ HNO_{ad} \longrightarrow N_2O + H_2O_{ad} \quad (3.96)$$

Catalizatorii metale nobile sunt rar utilizaţi în practică datorită selectivităţii mici pentru N_2 (se formează N_2O ca produs secundar, iar la temperaturi ridicate are loc oxidarea amoniacului), datorită otrăvirii uşoare şi a preţului relativ ridicat. Variaţii ale conţinutului de sulf de 0,4 ppm pot deplasa fereastra de operare a catalizatorului în afara temperaturii de operare a sistemului. În plus,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

operarea cu combustibili lichizi poate conduce la depunerea de sulfat de amoniu în porii catalizatorului.

Oxizi metalici depuşi pe suport. La începutul anilor '70 reducerea catalitică selectivă (RCS) a fost comercializată pentru prima dată în Japonia, utilizând catalizatori pastile pe bază de CuO depus pe un suport de silice. Catalizatori de acest tip au fost studiaţi în procese de îndepărtare simultană a SO_x şi NO_x din gaze reziduale. CuO reacţionează cu SO_x şi oxigenul din gaze cu formare de $CuSO_4$ la 300-450°C, iar sulfatul este activ, alături de CuO, în RCS a NO_x cu amoniac. Pentru a reface faza activă, $CuSO_4$ trebuie redus cu hidrogen, CO sau metan la cupru metalic, care trebuie apoi reoxidat la faza oxidică. În timpul regenerării sulful este eliminat ca SO_2 relativ concentrat în gaze, care pot fi utilizate apoi pentru fabricarea H_2SO_4 sau pentru recuperarea sulfului. Aceşti catalizatori aveau utilizare limitată în practică datorită procesului complicat şi deoarece reactoarele se înfundau frecvent cu praf (provenit de la cuptoarele alimentate cu fracţiuni petroliere grele sau cu cărbune).

Catalizatorii pentru acest proces trebuie să îndeplinească mai multe cerinţe:

- să nu se otrăvească cu uşurinţă cu SO_x;
- să aibă o activitate scăzută de oxidare a SO_2 la SO_3;
- să nu fie otrăviţi, blocaţi sau erodaţi cu uşurinţă de praful din gazele arse care trebuie purificate.

Până în prezent au fost propuşi şi examinaţi mulţi catalizatori, dar aproape toţi au fost abandonaţi datorită durabilităţii scăzute sau a activităţii prea mari de oxidare a SO_2 la SO_3. În consecinţă, pentru scopuri industriale sunt comercializate doar două tipuri de catalizatori: unul pe bază de dioxid de titan, celălalt pe bază de zeolit. La ora actuală operează un număr mare de instalaţii, în special în Japonia, Germania şi SUA, şi aproape toate utilizează catalizatori pe bază de TiO_2.

În catalizatorul pentru RCS, TiO_2 are rol de suport. TiO_2 comercial are o suprafaţă specifică de aprox. 50 $m^2 \cdot g^{-1}$. Recent s-a reuşit prepararea unui aerogel TiO_2 cu S_{sp} de 200 $m^2 \cdot g^{-1}$, cu cristale bine formate de anatas. Aerogelurile sunt solide foarte poroase, cu suprafaţă specifică ridicată, obţinute prin uscarea gelurilor precursoare în condiţii speciale de temperatură ridicată sau foarte scăzută, astfel încât să fie eliminate forţele de tensiune capilară care duc la micşorarea volumului de pori. În acest fel, la uscare structura cristalină nu suferă modificări majore.

Eficienţa TiO_2 este legată de îmbunătăţirea dispersiei componentei active şi a proprietăţilor catalitice ale acesteia în proces. S-a observat că aerogelurile au o activitate intrinsecă mai mare decât catalizatorii obţinuţi prin impregnarea componentei active pe suport, în ciuda faptului că în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aerogelurile mixte o parte din componenta activă este în volumul catalizatorului, deci inaccesibilă pentru cataliză.

Cei mai mulţi dintre catalizatorii utilizaţi industrial folosesc drept componentă activă V_2O_5, care are avantajul unei activităţi ridicate în reducerea NO_x la N_2 la temperaturi relativ scăzute (aprox. 400°C) şi este rezistent la otrăvirea cu SO_2. Datorită activităţii ridicate în reacţia de oxidare a SO_2 la SO_3 (este catalizatorul industrial folosit în acest proces), se adaugă la compoziţia catalitică şi WO_3 sau MoO_3, care să limiteze activitatea V_2O_5 în această reacţie secundară, ca şi în reducerea NO_x la N_2O şi în oxidarea NH_3 la NO.

Au mai fost testate şi alte formule catalitice, cum ar fi cele pe bază de oxizi de Fe, Cr, Mn, CuO/SiO_2-ZrO_2 sau CuO/cărbune activ, care prezintă şi ele activitate catalitică ridicată în RCS, dar cu selectivitate mică pentru N_2, fereastră de operare mai îngustă, conversie mai ridicată a SO_2 la SO_3 şi stabilitate mai scăzută în medii ce conţin SO_x.

Adiţia de mici cantităţi de WO_3 în catalizator este esenţială mai ales în cazul catalizatorilor utilizaţi pentru controlul emisiilor de la centralele electrice, deoarece gazele arse conţin aproape întotdeauna SO_2. Pe lângă rolul de moderare a activităţii V_2O_5 în oxidarea SO_2 la SO_3, WO_3 are şi rolul de a mări viteza de chemosorbţie a oxigenului, care poate deveni în unele cazuri etapă limitativă de viteză. Oxigenul are rolul de a reoxida centrii activi ai vanadiului reduşi în procesul de RCS. De asemenea, a fost observată şi scăderea energiei de activare a procesului de RCS în prezenţa WO_3, ceea ce duce la creşterea activităţii catalitice.

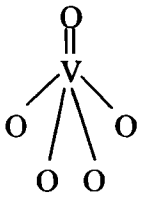
Cantitatea de V_2O_5 în catalizator este optimizată pentru fiecare aplicaţie în parte şi depinde, între altele, de gradul de purificare necesar şi de concentraţia de SO_2 în gazele arse. Concentraţii mari conduc la viteze mărite de conversie a SO_2 la SO_3 şi sunt utilizate doar în cazurile în care gazele provin din arderea unor combustibili cu conţinut redus de sulf. În caz contrar apar probleme de înfundare a stratului de catalizator cu săruri de amoniu. Activitatea maximă în RCS coincide cu un conţinut de 10-20% V_2O_5. Astfel, aplicaţiile industriale necesită un compromis între maximizarea conversiei NO şi minimizarea oxidării SO_2.

Trebuie luat în considerare, de asemenea, efectul concentraţiei V_2O_5 şi efectul oxidării competitive a NH_3. La temperaturi sub 350°C domină reacţia de RCS cu producere de azot dar, la temperaturi mai mari, conversia NO scade şi oxidarea NH_3 la NO_x devine din ce în ce mai importantă. Această caracteristică a catalizatorilor V_2O_5/TiO_2 determină efectiv temperatura maximă de operare a catalizatorului.

În funcţie de concentraţie, vanadiul este prezent pe suprafaţă sub două forme:

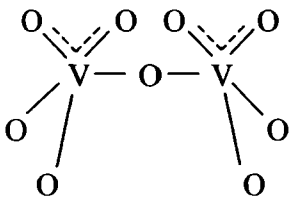
- ca specii vanadil izolate (la concentraţii scăzute de V_2O_5), coordinate tetraedric pe suprafaţă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

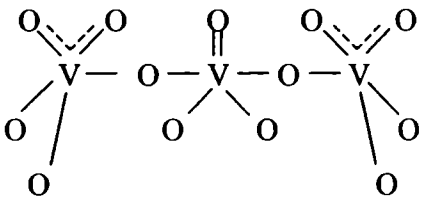


specie monomeră vanadil

- ca specii polimere vanadat, la concentraţii ale V_2O_5 care depăşesc acoperirea de monostrat (6-7%):



sau



specii polimere vanadat

La aceste concentraţii se formează particule microcristaline de V_2O_5 ca fază separată pe stratul bidimensional de V_2O_5 de pe suprafaţă. S-a observat că există un conţinut optim de V_2O_5 pentru care se atinge activitatea maximă de reducere a NO, şi anume puţin mai mare decât cel necesar pentru acoperirea de monostrat.

Deşi principalele specii V_2O_5 prezente pe suprafaţa catalizatorului sunt lanţurile polimere de vanadat, există încă centri cu natură diferită, deoarece suprafaţa oricărui oxid are o natură foarte dinamică în condiţiile de reacţie. Suprafaţa V_2O_5 trebuie vizualizată ca având centri cu oxigen dublu legat, centri V-OH şi vacanţe de oxigen care se creează, se consumă sau se interconvertesc în prezenţa oxigenului din faza gazoasă şi a apei care se formează din reacţie.

Reacţia de RCS a NO a fost descrisă printr-un ciclu catalitic ce constă din adsorbţia la echilibru a NH_3, activarea NH_3 adsorbit şi reacţia ulterioară a speciilor de NH_3 activat cu NO din fază gazoasă sau slab adsorbit. Există trei probleme în discuţie: forma sub care se adsoarbe NH_3, dacă centrul activ este V=O sau V-OH şi dacă reacţia dintre NO şi NH_3 decurge cu NO adsorbit sau din fază gazoasă.

Există numeroase dovezi spectroscopice că NH_3 se adsoarbe pe catalizatorii pe bază de V_2O_5 pe centrii acizi Brönsted ca grupe NH_4^+ şi pe centrii acizi Lewis ca specii NH_i (i = 0-3). De asemenea, s-a observat că adsorbţia NH_3 este mai puternică pe centrii acizi Lewis în comparaţie cu centrii acizi Brönsted:

$$NH_{3,g} + V\text{-}OH \rightleftharpoons V\text{-}ONH_4 \qquad \text{(centri Brönsted)} \qquad (3.97)$$

$$NH_{3,g} + V{=}O \rightleftharpoons V\text{-}OH + NH_{2,a} \qquad \text{(centri Lewis)} \qquad (3.98)$$

$$NH_{2,g} + V{=}O \rightleftharpoons V\text{-}OH + NH_a \qquad \text{(centri Lewis)} \qquad (3.99)$$

Cercetătorii care susţin că centrii activi sunt centrii Brönsted au arătat că, în condiţiile reacţiei de RCS, NH_4^+ este specia predominantă pe catalizatorii V_2O_5/TiO_2 la concentraţii mari de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V_2O_5 şi că s-au obţinut corelaţii bune între concentraţia centrilor acizi Brönsted pe suprafaţă şi conversia NO, dar nu s-a obţinut nici o corelaţie în privinţa centrilor acizi Lewis.

Alţi cercetători, pe baza experimentelor de marcare izotopică, au propus adsorbţia pe centrii vanadil cu formarea unor specii V-O-NH_2, ceea ce implică extragerea hidrogenului din amoniacul coordinat. Ei au sugerat că este improbabilă implicarea unei specii active NH_4^+, datorită naturii complicate a rearanjării care este necesară pentru ca reacţia NH_4^+ + NO să dea naştere la N_2, şi datorită valorilor energiei de legătură. Totuşi, nu poate fi exclus rolul speciei NH_4^+.

În sfârşit, alţi autori au arătat că amoniacul se adsoarbe pe cel puţin trei tipuri de centri prezenţi pe suprafaţă. Tipul A sunt centri V=O, care conduc la adsorbţia disociativă a NH_3 prin care se formează specii cu viaţă scurtă şi care se transformă rapid în NO. Tipul B se crede că sunt centri V=O vecini cu centri V-OH, care formează specii cu viaţă ceva mai lungă, ce au capacitatea de a se cupla între ele şi a forma N_2 şi H_2O, sau pot reacţiona cu NO pentru a forma N_2O. Tipul C se crede că sunt centri care constau din perechi de grupe V-OH, care formează ioni amoniu pe suprafaţă şi care conduc la reducerea selectivă a NO la N_2.

Deşi părerile sunt împărţite în privinţa modului cum se adsoarbe NH_3, există un consens privind faptul că NH_3 se adsoarbe pe suprafaţa V_2O_5. Nu există însă un consens privind adsorbţia NO. Iniţial, reacţia de RCS era imaginată că decurge printr-un mecanism Langmuir–Hinshelwood între NO adsorbit ca NO_2 şi NH_3 adsorbit ca NH_4^+. Totuşi, nu a fost observată oxidarea NO la NO_2 şi nici nu a fost detectat NO_2 adsorbit pe suprafaţa catalizatorului în condiţiile de reacţie. Mai mult, studiile spectroscopice au arătat că în timpul reacţiei nu sunt prezente cantităţi semnificative de NO adsorbit. Din acest motiv, reacţia poate fi descrisă printr-un mecanism Eley–Rideal între amoniacul activat pe suprafaţă şi NO din fază gazoasă sau slab adsorbit:

$$V^{5+}\text{-}ONH_4^+\text{-}O\text{-}V^{4+} + NO \longrightarrow N_2 + H_2O + V^{5+}\text{-}OH + V^{4+}\text{-}OH \qquad (3.100)$$

Mai recent, studiile cu izotopi marcaţi au dovedit că există o interacţiune rapidă între NO şi suprafaţă. Această interacţiune pare să fie extrem de scurtă şi implică doar un schimb de oxigen între suprafaţă şi molecula de NO. Deşi acest schimb a fost observat pe scară largă, nu există dovezi privind rămânerea NO pe suprafaţă pentru o perioadă de timp măsurabilă.

Conform studiilor cinetice, viteza de reacţie poate fi exprimată ca:

$$r = k_r \frac{KC_{NH_3}C_{NO}}{1 + KC_{NH_3}} \qquad (3.101)$$

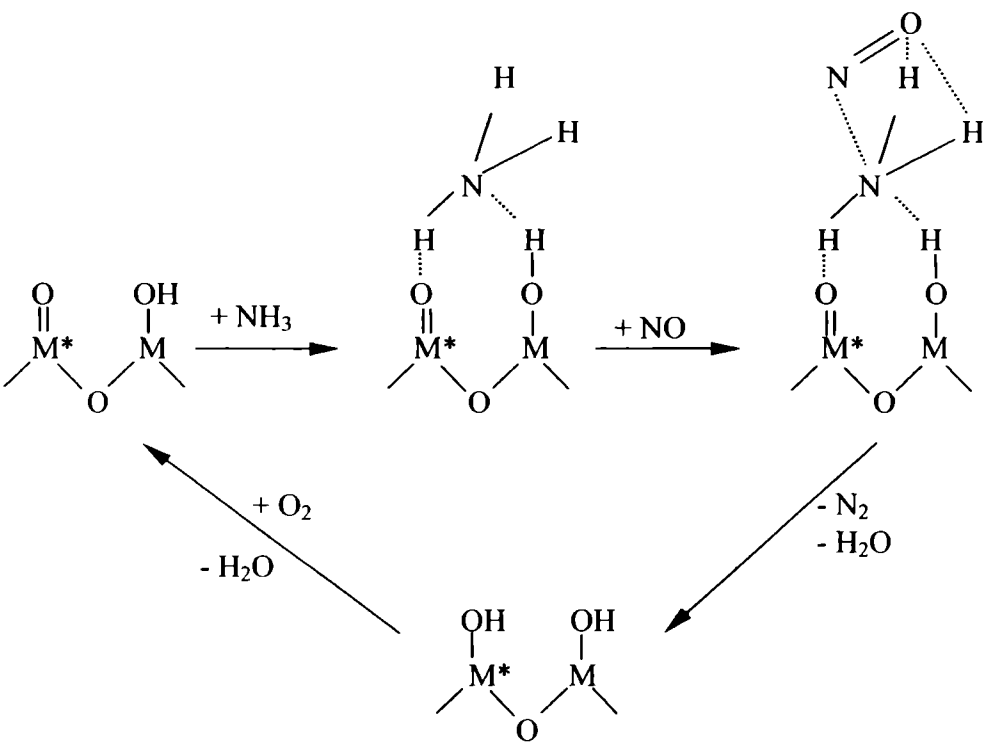
unde $k_r = k_0 \exp(-E_a / RT)$ iar K reprezintă constanta de echilibru a adsorbţiei amoniacului. Acest fapt implică un ordin de reacţie între 0 şi 1 pentru amoniac în funcţie de valoarea constantei de echilibru K şi de concentraţia amoniacului. În contradicţie cu observaţiile de mai sus, unele studii au

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

obţinut ordine de reacţie între 0 şi 1 atât pentru amoniac cât şi pentru NO, ceea ce sugerează un mecanism de tip Langmuir-Hinshelwood, cu ambii reactanţi adsorbiţi pe suprafaţă.

Natura centrilor acizi de pe suprafaţă este încă mult dezbătută în literatură. O presupunere este aceea că este nevoie de două grupe V=O vecine. Pe de altă parte, există studii care susţin că grupele hidroxil acide de pe suprafaţa V_2O_5 pot fi centri activi. În sfârşit, există studii care arată că este nevoie de ambele tipuri de centri pe suprafaţă: adsorbţia NH_3 se face pe un centru acid V-OH, iar grupele V=O activează NH_3 adsorbit înainte de reacţia sa cu NO aflat în fază gazoasă sau slab adsorbit. Rezultatele experimentale arată că există o interconversie între centrii acizi Brönsted si Lewis de pe suprafaţa catalizatorului, produsă probabil de reactanţi în timpul reacţiei.

Există numeroase propuneri de mecanism pentru RCS a NO cu NH_3 pe V_2O_5/TiO_2. Mecanismul care este cel mai susţinut de dovezi experimentale cuprinde cele două funcţii ale catalizatorului, funcţia acidă V-OH şi cea redox, V=O. Reacţia este iniţiată de adsorbţia NH_3 pe funcţia acidă, iar amoniacul este apoi activat prin transferul unui proton către centrul redox:



în care M, M* = V, W.

Etapa de formare a N_2 şi apei nu este o reacţie elementară, ci este o succesiune de reacţii prin care complexul este rearanjat pe suprafaţă. Reoxidarea catalizatorului nu este foarte rapidă şi în unele condiţii poate deveni etapa determinantă de viteză.

Studiile realizate prin marcare izotopică arată că în molecula de N_2 formată unul din atomi provine din molecula de NH_3, iar celălalt din molecula de NO.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prezența apei în amestecul de gaze micșorează viteza de reacție, indiferent de concentrația V_2O_5 pe suprafață. Efectul este datorat adsorbției competitive a apei pe centrii V_2O_5, ceea ce duce la reducerea numărului de centri disponibili pentru adsorbția și reacția NH_3 și NO. Efectul SO_2 este mult mai puțin important decât cel al apei, dar prezența simultană a apei și SO_2 duce la scăderea activității. SO_2 duce la formarea unei specii sulfat stabile pe TiO_2 și la aglomerarea speciilor vanadil monomere, cu creșterea concentrației speciilor vanadat polimere.

O cauză majoră a dezactivării sunt elementele sau compușii care produc atac chimic asupra materialului catalitic sau asupra suportului. De asemenea, probleme importante în dezactivare sunt modificările structurale și blocarea porilor. În literatură sunt menționați diverși compuși ce conțin halogeni, metale alcaline, metale alcalino-pământoase, arsen, plumb sau fosfor. În gazele ce provin de la arzătoare cu cărbuni otrava principală o constituie As_2O_3. Capacitatea de otrăvire a oxizilor metalelor alcaline este Cs > Rb > K > Na > Li. Rezistența la orăvirea cu astfel de compuși crește în prezența WO_3, datorită prezenței centrilor acizi Brönsted care protejează catalizatorul de atacul metalelor alcaline. Fosforul conduce la scăderea activității catalitice prin înlocuirea grupelor OH de pe suprafață cu grupări P-OH și prin acoperirea parțială a grupelor V=O și W=O.

O diagramă schematică a unei instalații tipice de îndepărtare a NO_x cu catalizator pe bază de titan este:

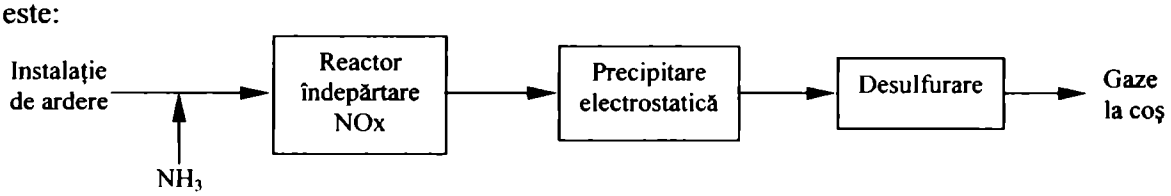


Figura 3.2. Fluxul tipic pentru instalațiile RCS.

În acest caz, reactorul de îndepărtare a NO_x este plasat la începutul fluxului de control al poluării, care cuprinde, de asemenea, un filtru electrostatic și o instalație de desulfurare. Acest tip este denumit în mod obișnuit „poziția cu prăfuire puternică", iar catalizatorul este expus condițiilor celor mai severe, datorită gazelor arse pline de praf. Este indicat să se plaseze reactorul în această poziție deoarece nu mai este necesar să se reîncălzească volumul foarte mare de gaze; catalizatorul pe bază de TiO_2 este singurul care s-a dovedit suficient de durabil, chiar și în cazul azelor arse care provin de la arzătoare alimentate cu motorină grea sau cu cărbune.

Gazul ars de la economizorul cuptorului este amestecat la aprox. 350°C cu NH_3 și introdus în reactor. Este necesară amestecarea uniformă a amoniacului în gazele arse pentru a menține o performanță bună a catalizatorului și pentru a minimiza pierderile de amoniac nereacționat. Oxizii de azot sunt reduși la N_2 și H_2O, iar operarea stabilă și eficientă a procesului depinde de performanța catalizatorului. Datorită volumului mare de gaz ce trebuie tratat, a vitezelor volumare foarte mari întâlnite la gazele arse ce provin de la centralele electrice și de termoficare, ca și datorită

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cantităţilor mari de cenuşă ce este antrenată de gaze, este permisă doar o cădere mică de presiune în reactor. Pentru a reduce la minim această cădere de presiune au fost examinate diferite forme pentru catalizator sau pentru reactor: cu strat de catalizator în mişcare, cu catalizator sfere sau pastile. În final au fost selectate două forme de catalizator: monolitul extrudat sub formă de fagure de miere şi foliile metalice acoperite cu catalizator. Ele au şi marele avantaj al activităţii şi durabilităţii, ca şi o posibilitate mai redusă de acoperire cu funingine, cenuşă sau compuşi solizi ai metalelor alcaline şi sulfat de amoniu, care produc în timp mai scurt sau mai lung scăderea activităţii catalitice. Pe lângă forma şi materialul din care este confecţionat catalizatorul, numărul şi dimensiunile monoliţilor şi foliilor pot constitui factori importanţi în utilizarea practică.

Monoliţii obişnuiţi au o secţiune de 10-15 cm^2, cu o lungime de 50-100 cm şi latura canalelor de 4-8 mm. În cazul catalizatorului de folie metalică, folia este îndoită, acoperită cu componentele catalitice şi apoi mai multe folii sunt împachetate împreună:

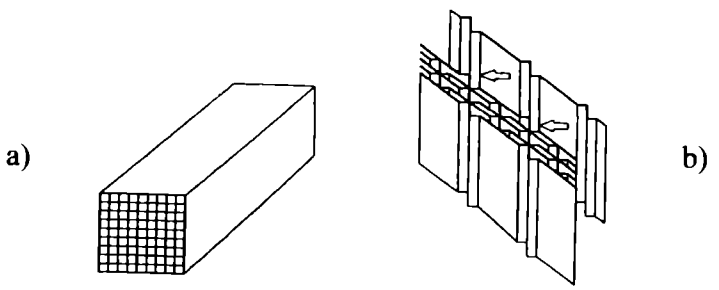


Figura 3.3. Monolit extrudat (a) şi folie metalică (b).

Căderea de presiune a catalizatorului monolitic este redusă la 1/10 din cea a catalizatorului de tip pastilă. Schema unui reactor comercial este:

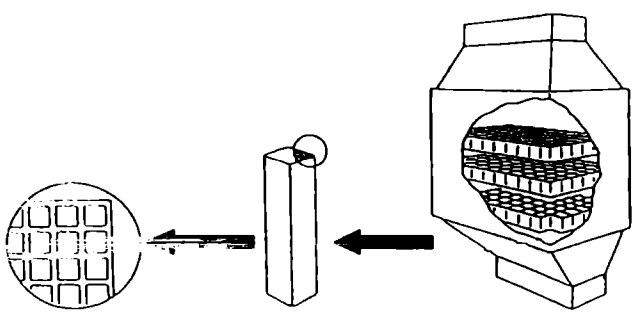


Figura 3.4. Diagrama schematică a unui reactor de RCS.

Catalizatorii monoliţi sunt împachetaţi în module şi aranjaţi în interiorul reactorului. Figura 3.4 prezintă un reactor de tip vertical, dar este posibil şi tipul orizontal de reactor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Există la ora actuală aproximativ 400 de instalații de acest tip în întreaga lume, din care mai mult de 250 în Japonia. La ora actuală tehnologia se extinde și la instalații pe scară mică, cum sunt sistemele utilizate în zone urbane. În această situație este deseori necesar un proces ușor de operat, de aceea se utilizează agenți reducatori ca ureea, care prin descompunere formează cu ușurință NH_3:

$$NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\ NH_3 + CO_2 \qquad (3.102)$$

Atunci când se utilizează ureea ca agent reducător pot avea loc și reacții secundare de policondensare:

$$2\ (NH_2)_2CO \longrightarrow \underset{\text{biuret}}{NH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2} + NH_3 \qquad (3.103)$$

iar reacția poate continua cu formarea de omologi.

Catalizatori zeolitici. A fost dezvoltată o serie de catalizatori zeolitici, care este din ce în ce mai mult utilizată în Europa și în SUA în instalații de RCS. Zeoliții pot funcționa la temperaturi mai ridicate decât catalizatorii convenționali, sunt eficienți pe un domeniu de temperatură larg (300-600°C), cu un optim la 360-580°C. Totuși, la aprox. 450°C începe oxidarea amoniacului, și reacția devine predominantă la temperaturi de peste 500°C.

Zeoliții au aceleași probleme de performanță și deteriorare ca și catalizatorii convenționali atunci când sunt utilizați în afara domeniului optim de temperatură. În special la temperaturi de aprox. 550°C structura lor poate fi degradată ireversibil datorită pierderii densității de pori. Catalizatorii de tip zeolit nu au fost utilizați continuu la temperaturi peste 500°C.

Zeoliții de tip ZSM-5 modificați cu fier prezintă activitate mai ridicată decât V_2O_5/TiO_2 în RCS a NO_x cu amoniac, cu o selectivitate foarte mare pentru N_2 și activitate redusă pentru oxidarea SO_2 la SO_3. S-a observat că în prezența unor cantități mici de apă și SO_2 activitatea este ușor intensificată, ceea ce reprezintă un avantaj la utilizarea industrială. Metoda de preparare a catalizatorului influențează activitatea, catalizatorii obținuți prin schimb ionic convențional fiind mai activi decât cei preparați prin schimb ionic în fază solidă (cu $FeCl_2$) sau prin depunere chimică din fază de vapori (cu $FeCl_3$). O activitate foarte bună a fost obținută și pentru zeoliții H-mordenit sau pentru zeoliții beta (BEA) modificați cu fier.

Mecanismul presupus pentru reducerea selectivă cu amoniac pe catalizatorii zeolitici are ca intermediar azotitul de amoniu, care se formează pe suprafață și apoi se descompune cu formare de N_2 și apă:

$$NO + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow NO_2 \longrightarrow NO_{2,ads} \qquad (3.104)$$

$$NH_3 + H^+Z^- \longrightarrow NH_4^+Z^- \qquad (3.105)$$

$$3\ NH_4^+Z^- + 4\ NO_{2,ads} \longrightarrow 7/2\ N_2O + 9/2\ H_2O + 3\ HZ \qquad (3.106)$$

$$N_2O \longrightarrow N_2 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \qquad (3.107)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.2.2.5. Stocarea oxizilor de azot prin adsorbție

Îndepărtarea NO_x poate fi realizată și prin adsorbția pe un solid adsorbant, urmată de o etapă de desorbție, cu obținerea unui flux mai concentrat în oxizi de azot. Au fost testate mai multe variante ale acestui procedeu, utilizând ca adsorbanți diverse solide: cărbune activ, zeoliți, oxid de bariu.

Cărbunele activ poate fi utilizat pentru reținerea selectivă a NO_x din gaze reziduale de ardere, la temperaturi între 70 și 120°C. Adsorbția se realizează în prezența oxigenului, iar la desorbție se pune în libertate NO_2. Ca urmare, mecanismul de reacție se pare că implică formarea pe suprafață a NO_2 adsorbit, fapt susținut și de căldura degajată la adsorbție. Alte gaze, cum sunt apa sau CO_2, nu interferă cu adsorbția oxizilor de azot și nici nu sunt adsorbite în cantități semnificative. Capacitatea de adsorbție poate ajunge la 0,15 g NO_x/g cărbune, adsorbantul putând fi recirculat în proces.

Un alt adsorbant studiat este zeolitul Na-Y, care adsoarbe NO_x prin două mecanisme diferite în funcție de temperatură: sub 200°C oxizii de azot sunt adsorbiți ca azotați pe suprafață, dar peste 200°C NO și NO_2 formează N_2O_3, care este coordinat de către cationii de sodiu în anumite poziții din cavitățile zeolitului. Centrii de adsorbție a N_2O_3 necesită un anumit grad de hidratare a zeolitului, care este obținut la temperaturi de peste 200°C pentru concentrațiile de apă tipice în gazele de ardere. Avantajul acestui tip de adsorbanți este faptul că NO_x sunt adsorbiți fizic la temperaturile obișnuite de funcționare (> 200°C) și pot fi ușor evacuați de pe solidul adsorbant. De asemenea, zeolitul este mai rezistent la otrăvirea cu SO_2 față de alți adsorbanți.

Pentru motoarele auto alimentate cu benzină este studiat așa numitul concept „Toyota" utilizat la motoare cu ardere săracă (exces mare de oxigen), în care NO_x sunt stocați într-un adsorbant în condiții de exces de oxigen, iar apoi „capcana" de NO_x este regenerată pentru scurt timp în condiții de exces de hidrocarburi și temperatură ridicată (550°C). Capcana de NO_x este utilizată împreună cu un catalizator cu trei căi, mai precis adsorbantul este depus în suportul catalizatorului cu trei căi. În timpul stocării NO_x hidrocarburile și CO sunt oxidate de catalizatorul cu trei căi, iar în perioadele de regenerare a adsorbantului oxizii de azot se desorb și sunt reduși cu hidrocarburi și CO la azot molecular. Dioxidul de carbon prezent în gazele de ardere ajută în procesul de desorbție a oxizilor de azot, datorită competiției cu acesta pentru centrii de adsorbție. Adsorbantul cel mai des studiat este oxidul de bariu, care reține NO_x sub formă de azotat.

S-a sugerat că mecanismul implică oxidarea NO la NO_2 pe platina din catalizatorul cu trei căi, iar studiile cinetice au arătat că etapa determinantă de viteză este reacția dintre NO și oxigenul adsorbit. Apoi dioxidul de azot este reținut pe oxidul de bariu prin formarea de specii azotat pe

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

suprafață, fără să fie observată formarea acestor specii în volumul adsorbantului. În condiții reale de reacție, suprafața este acoperită de carbonat de bariu, datorită adsorbției CO_2 prezent în gaze. Carbonatul de bariu reacționează cu NO_2 și oxigen pentru a forma azotat:

$$BaCO_3 + 2\,NO_{2,g} + \tfrac{1}{2}\,O_{2,g} \rightleftharpoons Ba(NO_3)_2 + CO_{2,g} \qquad (3.108)$$

Reacția are loc la temperaturi peste 400°C, în prezența unor cantități mari de CO_2 în gaze (10% vol), cu condiția să existe o bună dispersie a carbonatului de bariu pe suprafața suportului de alumină. Prezența apei în gaze reduce capacitatea de stocare a NO_x și micșorează viteza de descompunerea azotatului de bariu în etapa de regenerare.

În Europa însă aceste sisteme nu sunt agreate, deoarece pot fi ușor otrăvite de către oxizii de sulf, iar benzinele europene conțin încă nivele prea ridicate de sulf pentru ca funcționarea să fie eficace. Sulful se reține pe catalizator sub formă de sulfat, stabil până la temperaturi mai ridicate, care dezactivează funcția de stocare a NO_x. Promotarea cu mici cantități de oxizi ai unor metale alcaline, în special Li, reduce mult stabilitatea sulfatului și mărește durata de viață a capcanei de NO_x. Pentru motoarele diesel problema este și mai complicată deoarece chiar și în motorina cu conținut scăzut de sulf concentrația acestuia este mult mai ridicată decât în benzină. În plus, temperatura de evacuare de la motoarele diesel este semnificativ mai scăzută decât pentru motoarele cu benzină. În consecință funcționare a sistemului este complet nesatisfăcătoare, datorită faptului că vitezele reacțiilor de oxidare a NO la NO_2 (prima etapă a procesului) și de regenerare (descompunerea compusului azotat) sunt prea scăzute.

Alte cauze pentru dezactivarea sistemelor de adsorbție a NO_x sunt formarea de oxizi micști între adsorbant și unele din componentele suportului catalizatorului cu trei căi (formare de aluminați, titanați sau zirconați) sau scăderea substanțială a interfeței dintre metalul nobil și adsorbant, cu scăderea difuziei NO_2 de pe metalul nobil pe adsorbant și a cantității adsorbite. Studiile realizate pe catalizatori dezactivați au arătat că primul dintre aceste mecanisme (formarea oxizilor micști, de exemplu $BaAl_2O_4$) este preponderent și are loc la temperaturi de peste 750°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Depoluarea fluxurilor gazoase ce conţin compuşi organici volatili

Un număr mare de procese industriale generează emisii de compuşi organici volatili (COV) mult mai mari decât limitele admise. Aceste emisii sunt deseori responsabile pentru mirosuri care deranjează, dar probleme de mediu mult mai grave apar dacă aceşti compuşi reacţionează cu oxizii de azot în prezenţa luminii solare pentru a forma ozon troposferic şi pentru a produce smog fotochimic, care afectează viaţa plantelor, animalelor şi oamenilor.

Există două căi posibile pentru reducerea emisiilor de COV: modificarea instalaţiei sau a sistemului de operare pentru a reduce cantitatea emisiilor, sau instalarea unor sisteme de control pentru distrugerea poluanţilor generaţi. Sistemele pentru controlul poluării cu COV sunt numeroase, şi pot fi împărţite în două categorii mari: sisteme de ardere şi sisteme de recuperare.

Sistemele de ardere a COV pot fi:

- incineratoare termice (cuptoare rotative, arzătoare cu injecţie de lichid sau în strat fluidizat)
- incineratoare catalitice
- facle
- boilere (încălzitoare de proces).

Sistemele pentru recuperarea COV includ:

- condensatoare
- adsorbere
- absorbere.

O comparaţie între aceste metode este prezentată în tabelul 4.1. Datorită numeroşilor factori care au influenţă asupra procesului, deseori este necesară o analiză economică pentru alegerea celei mai bune metode pentru fiecare aplicaţie în parte.

4.1. Sisteme de ardere

Sistemele de ardere sunt cele mai aplicate sisteme de control pentru COV, deoarece sunt capabile să producă o îndepărtare foarte bună (de fapt, distrugere) pentru aproape orice tip de COV, deşi adsorberele cu cărbune activ sunt şi ele destul de des întâlnite. Sistemele de ardere sunt sisteme de control final: ele distrug poluanţii, nu îi recuperează, spre deosebire de adsorberele cu cărbune activ şi condensatoare. Eficienţele de îndepărtare ce pot fi atinse de tehnicile de recuperare depind.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în general, de caracteristicile fizice şi chimice ale poluantului, ca şi de caracteristicile fluxului de poluant.

Tabelul 4.1. Metode de control pentru emisiile de COV.

Tehnologie	Eficienţă (%)	Recuperare	Generare de reziduuri	Avantaje	Dezavantaje
Oxidare termică	99	Recuperarea căldurii	NO_x, CO_2	Pentru orice concentraţie de COV	Costuri ridicate de operare, temperaturi ridicate
Oxidare catalitică	95-99	Recuperarea căldurii	Catalizator uzat, soluţii acide şi bazice	Sistem simplu, temperaturi mai scăzute decât oxidarea termică	Înfundarea stratului, limite de temperatură
Adsorbţie pe cărbune activ	90-98	Recuperare chimică	Cărbune uzat, agent de regenerare uzat	Pentru diverşi COV	Înlocuirea cărbunelui, costuri cu regenerarea, posibil aprinderea stratului
Absorbţie	75-90+	Recuperare chimică	Solvent uzat, agent de regenerare uzat	Operare simplă	Ineficientă la oncentraţii scăzute
Condensare	50-80	Recuperare chimică	Reziduuri lichide	Operare simplă, eficientă la concentraţii ridicate	Aplicabilitate limitată pentru multe tipuri de COV

4.1.1. Incineratoare termice

Modul cel mai uzual pentru distrugerea aproape completă a COV prezenţi într-un efluent gazos este prin incinerare. Incinerarea termică a COV este o tehnologie mult utilizată, şi poate fi realizată prin arderea directă în flacără (reacţie omogenă în fază gazoasă), într-o cameră de ardere, la temperaturi de peste 700°C în funcţie de natura COV.

În comparaţie cu alte tehnici incinerarea termică se aplică pe scară largă, deoarece este foarte puţin dependentă de caracteristicile polantului şi ale fluxului de poluant. Eficienţele de distrugere sunt de peste 95% la o concentraţie de 20 ppm(v) la intrarea în incinerator şi cresc la peste 99% la 100 ppm(v).

Cei trei factori care influenţează incinerarea termică sunt timpul de contact, temperatura şi turbulenţa în zona de ardere. Pentru a obţine o distrugere totală a COV trebuie satisfăcute următoarele criterii:
- timp de contact suficient de lung (0,5-2 s)
- temperatură: cel puţin 760°C
- turbulenţă: o amestecare bună a COV cu aerul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă unul din aceste criterii nu este satisfăcut, atunci reacţiile de oxidare a COV nu vor fi complete.

Deşi suportă mici fluctuaţii de debit, incineratoarele termice nu se pot utiliza cu fluxuri cu debite foarte variabile, deoarece timpul de rezidenţă redus şi amestecarea insuficientă în perioadele cu debit ridicat micşorează eficienţa arderii prin scăderea temperaturii în camera de ardere. Perfomanţele incineratoarelor termice depind foarte mult de această temperatură.

Incineratoarele termice pot suferi şocuri termice, în special în timpul ciclurilor de încălzire până la temperatura de operare sau de răcire în cazul opririlor. Aceste şocuri pot duce la deformarea traseelor de conducte şi a suprafeţelor de schimb de căldură, care pot ajunge chiar la fisurări. În acest caz gazele curate, purificate, pot fi contaminate cu gaze nepurificate. Pentru a evita acest tip de probleme este necesară folosirea unor materiale cu rezistenţă termică ridicată, ceea ce implică costuri ridicate.

Incinerarea termică se aplică în mod obişnuit amestecurilor diluate de COV şi aer. În cazul concentraţiilor mari de COV este necesară o diluare. În caz contrar, dacă amestecurile sunt prea diluate, este necesară introducerea unei cantităţi suplimentare de combustibil pentru menţinerea temperaturii la valoarea necesară incinerării, mărind costurile de operare. Acest lucru poate fi evitat sau diminuat prin recuperarea energiei conţinute de gazele fierbinţi care părăsesc incineratorul.

Un alt dezavantaj al incinerării termice este fomarea de produse secundare toxice la temperaturile ridicate la care are loc procesul, cum sunt oxizii de azot şi dioxinele (din produse clorurate).

4.1.2. Incineratoare catalitice

Incineratoarele catalitice sunt similare ca proiectare şi operare cu incineratoarele termice, cu excepţia faptului că utilizează un catalizator pentru creşterea vitezei de reacţie, iar reacţiile au loc fără producerea unei flăcări. Avantajul principal al incinerării catalitice este capacitatea catalizatorului de a opera la temperaturi mult mai mici decât incinerarea termică, ceea ce duce la costuri mult mai mici de operare şi la evitatea formării de produse secundare nedorite, cum sunt oxizii de azot. Temperatura minimă pentru reacţia de oxidare completă depinde de tipul de catalizator utilizat şi de timpul de contact. În tabelul 4.2 sunt prezentate comparativ temperaturile necesare pentru incinerarea termică şi catalitică a unor compuşi organici uzuali.

Atunci când temperatura fluxului de gaze care intră în incineratorul catalitic este mai mare decât cea necesară pentru susţinerea reacţiei de oxidare catalitică, nu este necesară încălzirea gazelor şi costurile de operare sunt mici. În mod obişnuit, însă, temperatura procesului din care rezultă gaze cu COV este mai mică decât temperatura de oxidare catalitică, deci este necesară o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

oarecare preîncălzire. De cele mai multe, ori, însă, acest lucru este necesar doar pentru pornirea instalaţiei, deoarece căldura degajată prin reacţia de oxidare este suficientă pentru încălzirea gazelor ce intră în incinerator.

Tabelul 4.2. Temperaturile necesare pentru incinerarea termică şi catalitică a unor COV.

Poluant	Incinerare termică	Incinerare catalitică (Pt/monolit)
Formaldehidă	825	100-150
CO	800	250
Stiren	880	350
Solvenţi vopseluri	850	350
Acetat de etil	760	350-400

Incinerarea catalitică nu este atât de mult utilizată ca şi incinerarea termică, deoarece performanţele instalaţiilor sunt mai sensibile la caracteristicile poluantului şi la condiţiile de proces. Fosforul, plumbul, arsenul, staniul, mercurul, oxidul de fier, zincul, sulful şi halogenii din gaze pot otrăvi catalizatorul (unii dintre catalizatori nu sunt afectaţi de compuşii halogenaţi). Picăturile de lichid sau particulele solide care se depun pe catalizator reduc şi ele activitatea acestuia, prin împiedicarea contactului dintre COV şi centrii activi.

Catalizatorii utilizaţi în procesele de incinerare trebuie să fie capabili să producă aprinderea COV la o temperatură cât mai scăzută, dar în acelaşi timp să poată rezista la temperaturi de peste 1000°C fără pierderea activităţii. Catalizatorii utilizaţi sunt de trei tipuri: oxizi simpli sau micşti, metale nobile şi o combinaţie a acestora. Componenta activă este depusă pe un suport care să asigure o suprafaţă specifică ridicată, iar pentru rezistenţa mecanică necesară se utilizează un substrat monolitic.

Oxizii metalici utilizaţi sunt cei ai metalelor tranziţionale (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Sunt caracterizaţi printr-o activitate ceva mai scăzută decât cea a metalelor nobile, dar au o rezistenţă mai bună la otrăvire. Oxizii micşti au activitate ridicată în procesele de oxidare, de exemplu perovskiţii, dar îşi pierd rapid suprafaţa specifică la temperaturi ridicate. Dintre oxizii micşti ce sunt activi şi la temperaturi de peste 800°C cei mai promiţători s-au dovedit hexa-aluminaţii, dar şi aceştia au dezavantajul de a nu rezista la şocuri termice atunci când sunt folosiţi în sisteme de tip monolit.

Metalele nobile cel mai des utilizate sunt platina, paladiul şi rhodiul, datorită activităţii ridicate la temperaturi scăzute (temperaturi scăzute de aprindere). Dintre metalele nobile, platina este mai activă pentru oxidarea alcanilor, în timp ce paladiul este mai activ pentru oxidarea hidrocarburilor nesaturate şi a CO. Cantitatea de fază activă necesară este mai mare pentru oxizii metalici decât pentru metalele nobile, datorită activităţii intrinseci mai scăzute. Această cantitate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai mare are, totuşi, avantajul că oferă rezistenţa mai mare la otrăvire menţionată anterior. Alegerea precursorilor metale nobile şi a tehnologiei de fabricaţie influenţează semnificativ dispersia şi distribuţia metalului pe suprafaţă şi, în consecinţă, activitatea şi stabilitatea sistemului catalitic final.

Pentru o bună dispersie componentele active sunt depuse pe un suport, de obicei alumină sau silice, cu suprafaţă specifică de ~ 100 $m^2 \cdot g^{-1}$. Alegerea corectă a suportului asigură o bună activitate pentru faza activă. De exemplu, depunerea platinei pe un suport Al_2O_3-SiO_2 a condus la o activitate mult mai ridicată decât prin depunere pe ZrO_2, suport cu o aciditate mult mai scăzută. Activitatea ridicată a fost atribuită capacităţii platinei de a-şi menţine starea metalică, cu o rezistenţă ridicată la oxidare şi capacitate mare de reducere, prin interacţie cu suportul acid. Modificarea compoziţiei suportului prin includerea unor compuşi cu rol stabilizator (oxizi de bariu, ceriu sau lantan) asigură funcţionarea corespunzătoare pentru perioade mai lungi de timp, întârziind dezactivarea prin sinterizarea metalului nobil cu pierderea suprafeţei active sau recristalizarea suportului.

Substratul utilizat determină forma finală a catalizatorului şi rezistenţa sa mecanică. Substratul poate avea multe forme, cum ar fi sfere, pastile, ţesătură, monolit etc. Unele dintre avantajele şi dezavantajele acestor forme sunt prezentate în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. Geometrii utilizate pentru substratul catalitic.

Geometrie	Avantaje	Dezavantaje
Benzi metalice	Cădere mică de presiune, raport mare suprafaţă : volum	Activitate mai scăzută decât catalizatorii depuşi pe substrat ceramic
Sfere	Pot fi utilizate atât în straturi fixe, cât şi în straturi fluidizate	Cădere mare de presiune, atriţie
Baghete ceramice	Cădere mică de presiune	Raport mic suprafaţă : volum
Monoliţi ceramici	Cădere mică de presiune, raport mare suprafaţă : volum	Pot avea acoperire neuniformă cu suport
Monoliţi metalici	Cădere mică de presiune, raport mare suprafaţă : volum, rezistenţă mecanică ridicată	Activitate mai scăzută decât catalizatorii depuşi pe substrat ceramic

Substraturile granulate şi cele de tip monolit sub cel mai des utilizate, mai ales cele din urmă. Granulele sunt în general sfere sau cilindri cu diametre de 0.16-0.64 cm, asamblate într-un strat prin care trece fluxul de gaz ce trebuie tratat. Substraturile monolitice conţin numeroase canale paralele prin care trece gazul, densitatea canalelor fiind de 8-50 canale/cm^2 de arie frontală. (dimensiuni ale canalului de 0.29 până la, respectiv, 0.13 cm). Secţiunea canalului poate fi circulară, pătrată, triunghiulară etc. Monoliţii sunt asamblaţi în module mari care conţin numeroase blocuri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(figura 4.1). Deşi sunt mai scump de produs şi uneori mai dificil de înlocuit decât subtraturile granulare, monoliţii sunt mai des utilizaţi deoarece permit căderi mai mici de presiune pe strat, au mai puţine probleme de înfundare a stratului, nu au probleme de atriţie (sfărâmare), iar reactorul poate avea orice configuraţie (vertical sau orizontal).

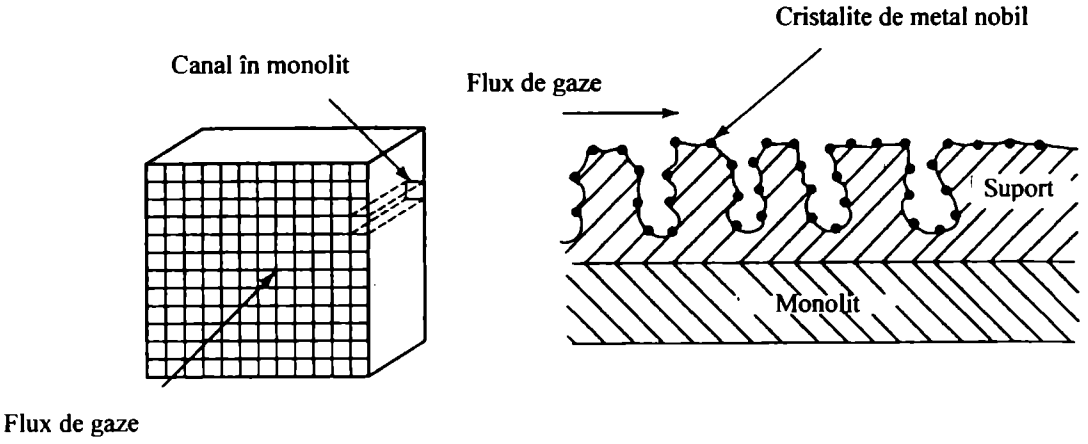


Figura 4.1. Diagrama schematică de curgere printr-un monolit (a) şi o secţiune prin canalul monolitului (b).

Mecanismul reacţiei de oxidare depinde de compusul ce trebuie eliminat. Deoarece metanul este cel mai refractar la oxidare, o mare parte din cercetări au fost realizate pentru îndepărtarea acestuia, considerându-se că un catalizator care poate conduce la o conversie ridicată pentru metan este capabil să producă distrugerea altor COV cu eficienţă şi mai ridicată. În oxidarea metanului, prima etapă poate fi considerată activarea şi ruperea primei legături C-H prin reacţia cu un oxigen activ de pe suprafaţă:

$$H_3C\text{-}H + [O] \longrightarrow [CH_3\cdot] + [OH] \qquad (4.1)$$

În etapa următoare, radicalul metil reacţionează pe suprafaţă cu un acceptor de electroni şi cu o altă specie de oxigen, poziţionată favorabil pe suprafaţă, conducând la formarea CO_2 şi a apei. În absenţa unui acceptor de electroni coordinat cu o specie de oxigen activ, radicalul metil se desoarbe de pe suprafaţă şi suferă reacţii în fază gazoasă, prin care se pot obţine şi alte produse în afara celor dorite. În multe cazuri desorbţia CO_2 şi a apei de pe suprafaţă este lentă, având un efect de inhibare asupra vitezei totale a procesului de incinerare.

Prin prisma acestui mecanism, un catalizator activ trebuie să aibă un număr suficient de mare din cele două tipuri de centri activi: acceptori de electroni pe suprafaţă care să favorizeze schimbul rapid de electroni, şi oxigen cu mobilitate mare, disponibil pe suprafaţă. Paladiul şi alţi ioni ai metalelor tranziţionale care îşi pot modifica rapid starea de oxidare în structuri în care chemosorbţia oxigenului este rapidă şi reversibilă reprezintă o variantă promiţătoare. Totuşi, pentru a asigura o bună stabilitate termică, materialul trebuie să fie rezistent la sinterizare şi să aibă o volatilitate scăzută (punct de topire ridicat). Un singur material catalitic este dificil să îndeplinească

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

toate aceste cerinţe, de aceea sunt studiate amestecurile de diferite componente. Dintre oxizi, cei de Zr, Ti, Al, La şi a sunt cei mai puţin volatili şi pot fi consideraţi componente de bază ale unor astfel de catalizatori. Calciul are, însă, tendinţa de a forma faze cu suprafaţă specifică foarte scăzută. Oxidul de fier este puţin volatil şi are activitate catalitică, iar ca dopanţi pot fi folosiţi şi oxizii de Mn, Co şi Ni. Oxizii de Ba, Cu şi Cr sunt mai volatili şi nu pot fi folosiţi la temperaturi de peste 1150°C. Oxizii refractari de tip perovskit, cum sunt aluminatul de lantan, zirconatul de stronţiu sau titanatul de stronţiu îndeplinesc cele mai multe dintre cerinţele necesare, deoarece structura de tip perovskit promotează oxidarea puternică a COV.

Performanţa incineratoarelor catalitice este influenţată de temperatura de intrare în strat, viteza volumară, geometria stratului, speciile prezente în gaz şi concentraţia lor, ca şi de prezenţa otrăvurilor. Eficienţa distrugerii depinde mult de temperatura de intrare în stratul de catalizator. Raportul aer:gaz, viteza volumară şi concentraţia poluantului la intrare au efecte mai puţin importante.

Viaţa catalizatorului este limitată de îmbătrânire şi de pierderea centrilor activi prin erodare, sinterizare şi vaporizare. În condiţii corespunzătoare de operare aceste procese sunt lente şi pot fi obţinute performanţe satisfăcătoare timp de 2-5 ani, înainte de a fi necesară înlocuirea catalizatorului.

Incineratoarele catalitice necesită costuri mai mici la tratarea fluxurilor gazoase cu concentraţii mici de COV, deoarece scad costurile cu combustibilii suplimentari. Fluxurile cu concentraţii mari de COV nu pot fi tratate prin incinerare catalitică fără să fie diluate, deoarece pot produce supraîncălzirea stratului de catalizator şi dezactivarea acestuia. De asemenea, trebuie evitate fluctuaţiile în conţinutul de COV pentru a preveni degradarea catalizatorului.

Dezactivarea catalizatorilor de incinerare poate avea loc pe patru căi: mascare sau acoperire, otrăvire, degradare termică prin îmbătrânire sau sinterizare şi pierderea materialului catalitic prin evaporare. Tabelul 4.4 cuprinde principalele moduri de inhibare a activităţii catalizatorilor de incinerare.

Mascarea sau acoperirea are loc prin depunerea unor specii din faza gazoasă pe suprafaţa catalizatorului, ceea ce conduce la blocarea centrilor activi sau a porilor şi împiedică sau încetineşte difuzia reactanţilor în catalizator. Principalii agenţi de acoperire sunt praful, cenuşa rezultată în procesele de ardere, componente ale uleiurilor lubrifiante (fosforul) sau cocsul format prin incinerarea incompletă la temperaturi reduse. Unele din aceste rpoduse pot fi îndepărtate periodic prin creşterea temperaturii catalizatorului (de exemplu, cocsul) sau prin spălarea cu diverse soluţii.

Otrăvirea se produce datorită adsorbţiei puternice pe faza activă a catalizatorului a unor componente ale gazului ce trebuie tratat, de exemplu SO_2, NO_2, halogenii (în unele cazuri) etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru unele dintre aceste substanţe adsorbţia este reversibilă, dar în multe cazuri adsorbţia este însoţită de reacţie, ceea ce face otrăvirea ireversibilă. Elementele din grupele principale V şi VI acţionează ca otrăvuri. Interacţia depinde de starea de oxidare şi de compoziţia chimică a otrăvii. Pentru sulf, ordinea de activitate a compuşilor otrăvitori este $H_2S > SO_2 > SO_4^{2-}$. SO_2 şi SO_3 acţionează diferit: SO_2 se adsoarbe selectiv pe Pt şi Pd în catalizatorii de oxidare, în timp ce SO_3 reacţionează cu suportul de alumina formând $Al_2(SO_4)_3$, care distruge structura catalizatorului.

Tabelul 4.4. Moduri de inhibare a activităţii catalizatorilor de incinerare.

Tip de inhibitor	Efect	Exemple	Regenerare
Inhibitori cu acţiune rapidă	Reducerea activităţii; efectul depinde de concentraţie şi temperatură	P, Bi, Pb, As, Sb, Hg	Dificilă, uneori imposibilă
Inhibitori cu acţiune lentă	Reducerea activităţii; pot fi tolerate concentraţii mai mari decât pentru inhibitorii cu acţiune rapidă	Fe, Sn,Si	Dificilă, uneori imposibilă
Substanţe de inhibare/mascare reversibilă	Acoperirea suprafeţei active; efectul depinde de concentraţie şi temperatură	S, halogeni, Si, Zn, P	Posibilă
Substanţe cu acţiune de mascare	Acoperirea suprafeţei active	Solide organice	Prin creşterea temperaturii sau spălare acidă sau bazică
Substanţe cu acţiune de erodare şi mascare	Acoperirea suprafeţei active sau erodarea acesteia, cu pierdrea activităţii; efectul depinde de mărimea particulei, viteza gazului	Particule inerte	Prin spălare
Degradare termică şi sinterizare	Pierderea suprafeţei active prin creşterea cristalelor sau colapsul structurii suportului	Temperaturi ridicate timp îndelungat, zone fierbinţi în strat	Foarte dificilă
Evaporare şi atriţie	Pierderea fazei active prin formare de carbonili, oxizi, sulfuri sau halogenuri, sau sfărâmare datorită debitelor foarte mari de gaz	CO, NO, H_2S, halogeni, particule	Înlocuirea materialului catalitic

Metalele grele şi ionii acestora (Pb, Hg, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu, Fe) pot forma aliaje cu metalele active, ceea ce distruge activitatea catalitică. Moleculele cu legături nesaturate, de exemplu CO, NO, HCN, benzenul, se pot chemosorbi prin legături multiple.

Degradarea termică şi sinterizarea se pot produce prin pierderea suprafeţei active datorită creşterii cristalelor fazei active sau prin pierderea suprafeţei suportului la temperaturi ridicate. Aceste procese sunt, în general, intensificate de prezenţa vaporilor de apă.

Pierderea fazei active prin transport în fază de vapori se produce prin reacţia metalului activ cu un component din gazul ce trebuie tratat, cu formare de compuşi volatili (carbonili, sulfuri, halogenuri). Pentru evitatea formării de carbonili, incinerarea trebuie realizată astfel încât să fie evitată formarea CO prin combustia incompletă a COV. Atriţia reprezintă pierderea fizică a componenţilor catalizatorului, produsă prin sfărâmarea acestuia datorită şocurilor termice sau mecanice sau datorită abraziunii cu particule din gaze.

Dezactivarea catalizatorilor este mai uşor de prevenit decât de tratat. Otrăvirea cu impurităţi poate fi prevenită prin îndepărtarea acestora din reactanţi, iar cocsarea şi sinterizarea prin operarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

corespunzătoare a instalației. Otrăvirea cu zinc poate fi evitată prin folosirea unor materiale negalvanizate pentru fabricarea instalației.

Distrugerea catalitică a compușilor organici halogenați volatili. Compușii organici halogenați volatili sunt asociați cu un domeniu larg de procese industriale, dar atunci când sunt eliminați în atmosferă ei constituie o sursă majoră de poluare a atmosferei. Deși hidrocarburile C_1 și C_2 sunt dominante, multe halocarburi au aplicații industriale și comerciale. Prima etapă în controlul COV halogenați este recuperarea acestora și recircularea în proces, dar nivelele mici admise pentru unii din acești compuși în gazele ce se evacuează arată necesitatea utilizării unor metode foarte eficiente pentru depoluare cum este incinerarea catalitică, produsele de ardere dorite fiind CO_2, apă și HX. Ale metode de limitare a emisiilor sunt declorinarea catalitică sau oxidarea catalitică. Declorinarea catalitică produce hidrocarbura corepunzătoare, dar reprezintă doar o soluție parțială pentru că aceasta din urmă trebuie să fie refolosită sau îndepărtată. Metodele de oxidare catalitică (fotooxidarea cu catalizatori de tip TiO_2 sau sisteme Fenton cu H_2O_2 și catalizatori solubili cu metale tranziționale) au alte dezavantaje, cum ar fi utilizarea H_2O_2.

Pentru COV, ușurința de oxidare crește în ordinea: CH_4 < compuși halogenați < alcani < acetați < cetone < aromate < olefine < aldehide < alcooli. În general, cu cât masa molară este mai mare, cu atât ușurința de distrugere crește. Toți acești compuși, cu excepția compușilor halogenați, pot fi distruși cu eficiențe de 98-99%. Catalizatorii metale platinice sunt cei mai eficienți pentru incinerarea catalitică a COV, asigurând viteze mari de reacție la temperaturi scăzute, cu eficiențe de ardere ridicate.

Incinerarea catalitică a COV halogenați este din ce în ce mai mult studiată, datorită avantajelor economice și tehnologice pe care le oferă în comparație cu sistemele de incinerare termică. Procesul catalitic este, însă, obligatoriu pentru distrugerea completă a tuturor halocarburilor, inclusiv a produșilor secundari halogenați toxici ce pot rezulta din arderea incompletă a halocarburii inițiale. Catalizatorul trebuie să poată depăși scăderea reversibilă a activității catalitice rezultată din prezența halogenurilor pe suprafață.

Efectul temperaturii asupra eficienței unui catalizator în reacția de oxidare poate fi observat prin creșterea conversiei la creșterea temperaturii – curba de aprindere. Aceasta se caracterizează prin doi parametri: T_{50} (temperatura necesară pentru o conversie de 50%, denumită temperatură de aprindere) și T_{90} (temperatura necesară pentru o conversie de 90%). Valorile obținute pentru incinerarea catalitică a unor compuși halogenați pe un catalizator platină/monolit sunt prezentate în tabelul 4.5:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 4.5. Temperaturile caracteristice T_{50} şi T_{90} pentru incinerarea catalitică a unor compuşi halogenaţi pe un catalizator platină/monolit.

Compus halogenat	T_{50} (°C)	T_{90}(°C)
CH_3Cl	325	390
CH_2Cl_2	310	355
$CHCl_3$	310	350
CCl_4	320	370
C_2H_5Cl	245	310
$C_2H_4Cl_2$	250	310
$C_2H_3Cl_3$ (1,1,1)	250	310
C_2HCl_3	445	520
C_2Cl_4	490	570

Similar cu cazul COV nehalogenaţi, oxidarea compuşilor saturaţi C_1 este mai dificilă decât a compuşilor saturaţi C_2. Există trei caracteristici care diferenţiază compuşii halogenaţi:

- uşurinţa de distrugere prin incinerare catalitică este similară pentru toţi compuşii halogenaţi C_1 şi nu se modifică la creşterea raportului Cl:C în moleculă. Oxidarea compuşilor saturaţi C_2 decurge mai uşor şi, de asemenea, pare să fie insensibilă la numărul de atomi de clor în moleculă.

Se crede că oxidarea catalitică a hidrocarburilor decurge prin chemosorbţia disociativă a moleculei, urmată de reacţia hidrogenului extras cu oxigenul co-adsorbit, etapa de extragere a hidrogenului fiind cea limitativă de viteză. Deoarece creşterea raportului Cl:C slăbeşte legătura C-Cl în moleculă, etapa determinantă de viteză nu este ruperea legăturii C-Cl.

- oxidarea compuşilor clorurați nesaturați este mai dificilă decât oxidarea compuşilor saturaţi, ceea ce este în contrast cu oxidarea hidrocarburilor nehalogenate nesaturate.

În compuşii nehalogenaţi nesaturaţi dubla legătură C=C reacţionează cu uşurinţă pe centrul activ de pe suprafaţă. În compuşii halogenaţi, electronegativitatea mare a atomului de halogen produce o redistribuire a sarcinii electronice pe atomii individuali ai moleculei adsorbite şi poate modifica orientarea moleculei faţă de suprafaţa catalizatorului. Mărimea mare a atomului de halogen şi afinitatea mare pentru electroni pot produce împiedicări sterice şi electronice severe pentru adsorbţia disociativă a moleculelor halogenate nesaturate pe centrii activi ai catalizatorului.

- oxidarea compuşilor C_2 saturaţi este relativ rapidă şi decurge la temperaturi destul de scăzute. Totuşi, această oxidare rapidă este deseori însoţită de generarea de produse secundare nesaturate, care necesită temperaturi mai mari pentru oxidarea completă.

Pentru compuşii clorurați ai benzenului, uşurinţa de oxidare variază în ordinea clorbenzen > m-diclorbenzen > p-diclorbenzen > o-diclorbenzen > benzen. Mecanismul de oxidare pentru acest tip de compuşi organici pe catalizatori oxizi este prezentat în figura 4.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

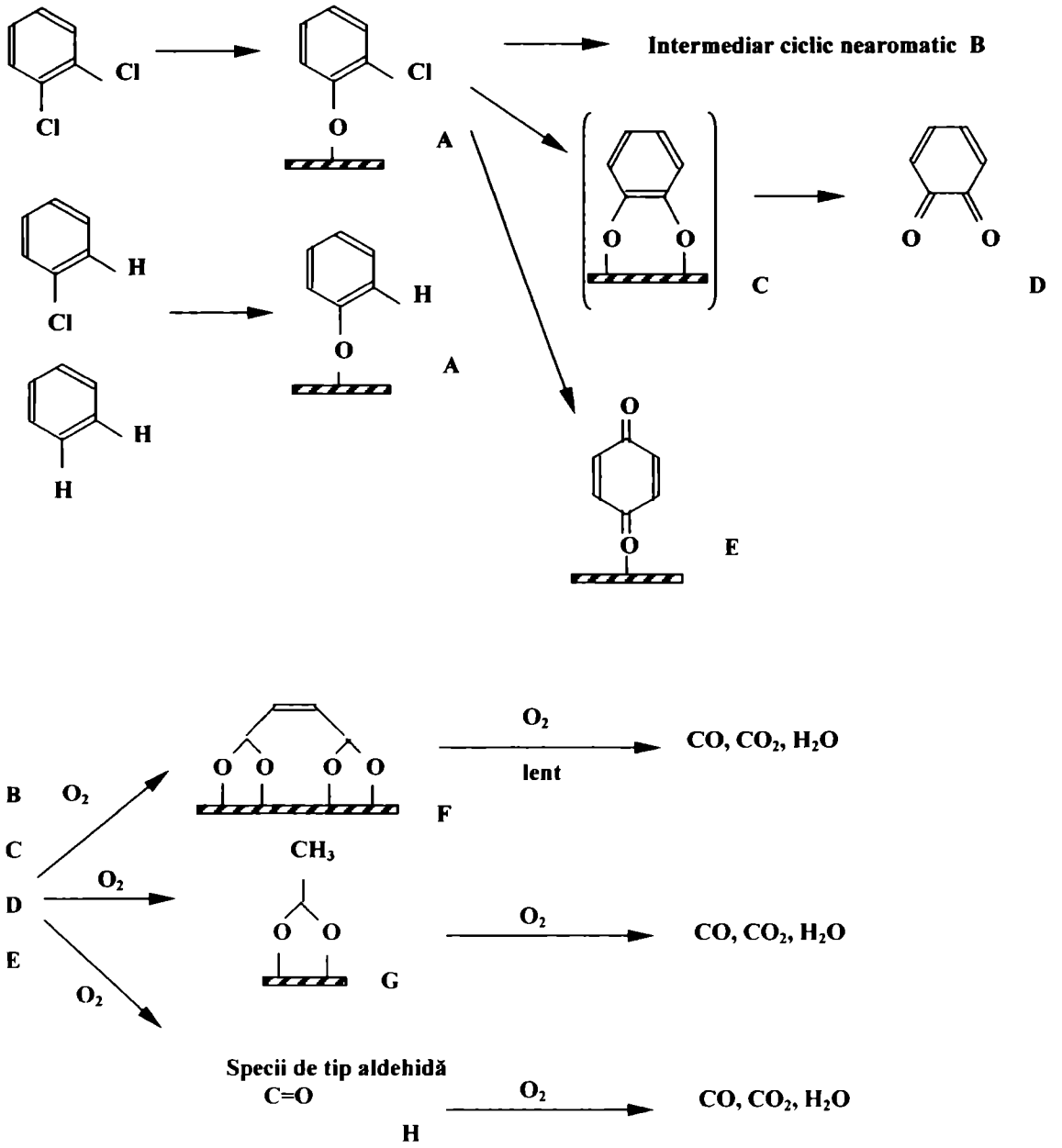


Figura 4.2. Mecanism de reacţie pentru oxidarea compuşilor clorurați ai benzenului pe catalizatori oxizi.

Prima etapă în transformare se crede că este o substituţie nucleofilă prin care se formează compuşi de tip fenolat pe suprafață (compusul A). Reactivitatea halogenurilor de alchil pentru substituenți nucleofili este mărită în prezența substituenților atrăgători de electroni prezenți pe nucleul aromatic (adică legăturile C–Cl sunt mai slabe decât cele C-H, deci mai susceptibile de a fi atacate de către nucleofili). În consecință, următoarea etapă va fi adsorbţia disociativă pe catalizatorul oxid prin extragerea atomului de clor. Diclorbenzenii oferă două astfel de poziții pentru atacul nucleofil, în timp ce în clorbenzen există doar o singură astfel de poziție. Această diferență poate explica energia de activare ceva mai ridicată observată pentru aceştia din urmă. Mai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mult, atacul nucleofil asupra moleculei de benzen neclorurate este mai dificil în absența grupelor atrăgătoare de electroni, ceea ce conduce la o energie de activare mult mai mare.

Speciile formate pot reacționa ulterior pe suprafață pentru a forma specii de tip maleat (F), acetat (G) sau aldehide (H), care apoi se transformă în CO, CO_2, HCl și H_2O.

Prezența vaporilor de apă în fluxul de gaze are efecte semnificative asupra proprietăților distructive pe care le posedă catalizatorului și asupra compoziției produselor. În practică este mai ușoară tratarea fluxurilor gazoase care conțin HCl decât a celor care conțin Cl_2, deoarece HCl se îndepărtează ușor prin absorbție în soluții bazice, în timp ce clorul este dificil de îndepărtat. Selectivitatea pentru formarea de HCl depinde de prezența vaporilor de apă:

$$2\ Cl_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons 4\ HCl + O_2 \qquad (4.2)$$

Formarea HCl este favorizată de concentrații mari de apă și de temperaturi ridicate. În tabelul 4.6 sunt prezentate concentrațiile de fosgen ce pot fi formate în abența și în prezența apei din diverse halocarburi.

Tabelul 4.6. Influența apei asupra concentrațiilor tipice de fosgen formate din diverși COV halogenați

COV halogenat	Concentrație de fosgen, ppm	
	0% H_2O	5% H_2O
CCl_4	0.15	0
$CHCl_3$	0.5	0
C_2HCl_3	0.3	0
CH_3Cl	0	0

Oxidarea clorocarburilor poate conduce la formarea unor produse secundare nedorite, cum este fosgenul. Mecanismul pentru formarea fosgenului poate decurge printr-o etapă secundară ce implică o moleculă Cl_2 pe suprafața catalizatorului și CO format prin oxidarea incompletă a halocarburii:

$$Cl_2 + CO \longrightarrow COCl_2 \qquad (4.3)$$

Fosgenul hidrolizează ușor la HCl și CO_2 în prezența vaporilor de apă. Excesul de apă (5% H_2O la 450-500°C) în fluxurile gazoase efluente din proces împiedică formarea fosgenului în procesul de distrugere catalitică.

Un aspect important al performanței catalizatorilor din grupa metalelor platinice este capacitatea lor de a rezista la halogeni. Centrii activi pot fi otrăviți de catre halogeni, dar efectul este reversibil în prezența vaporilor de apă sau la temperaturi ridicate. Halogenii pot reacționa cu metalele platinice, dar halogenurile formate nu sunt stabile, mai ales la temperaturi ridicate și în prezența aburului. De asemenea, halogenii pot reacționa cu substratul de alumină sau metalic, afectându-i integritatea, ceea ce are o importanță deosebită. Perfomanțele catalizatorilor platinici în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

teste pilot sau în procese industriale s-au dovedit foarte bune şi durabile în timp: într-o instalaţie de tratare a gazelor ce conţin diclorpropan şi tricloretan, activitatea catalizatorilor era încă foarte bună după patru ani de funcţionare. Pe lângă catalizatorii metale nobile, sunt mult utilizaţi catalizatori de tip oxid de Cu, V sau Cr, deseori în sisteme în strat fluidizat.

4.1.3. Facle

Faclele sunt utilizate în mod obişnuit pentru arderea gazelor în timpul pornirii şi opririi instalaţiilor induatriale, ca şi în cazuri de urgenţă. Ele sunt, de fapt, sisteme de siguranţă, utilizate şi pentru distrugerea fluxurilor de gaze reziduale.

4.1.4. Boilere (încălzitoare de proces)

Bolierele sunt utilizate pentru controlul fluxurilor gazoase care conţin compuşi organici, dar există şi unele limitări pentru aplicarea lor. Deoarece aceste sisteme de combustie sunt esenţiale pentru operarea unei instalaţii, pot fi utilizate doar pentru fluxuri gazoase care nu reduc performanţa sau siguranţa instalaţiei. Variaţiile de debit sau putere calorică ale fluxului gazos pot afecta negativ performanţele boilerului, ca şi prezenţa compuşilor corozivi. Eficienţa depăşeşte 98% pentru aceste sisteme, cu costuri de operare mici şi recuperarea căldurii generate în procesul de ardere.

4.2. Sisteme de recuperare

4.2.1. Adsorbere cu cărbune activ

Adsorbţia pe cărbune activ este utilizată în mod obişnuit ca o tehnică de control al poluării şi, uneori, de recuperare a solventului. Ea se aplică la amestecuri diluate de COV şi aer. Deşi cărbunele activ este utilizat pe scară largă, pot fi utilizate şi alte medii de adsorbţie, cum sunt silicagelul şi alumina.

Pe cărbune activ, eficienţa este de peste 50% la concentraţii iniţiale ale COV de 200 ppm(v), peste 90-95% la valori de 800 ppm(v) şi de peste 99% la aprox. 5000 ppm(v). Concentraţia maximă admisibilă pentru COV la intrarea în adsorber este de 10000 ppm(v), dar practic nu se ajunge la valori atât de mari.

Concentraţiile de intrare sunt în mod obişnuit limitate de capacitatea de adsorbţie a stratului de cărbune, sau de problemele de siguranţă a instalaţiei datorate temperaturilor mari în strat generate de căldura degajată la adsorbţie, ca şi prezenţei vaporilor inflamabili. Concentraţiile la ieşire sunt, pentru instalaţiile existente, de aprox. 50 ppm(v), dar pentru anumiţi compuşi se pot

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

atinge valori de 10-20 ppm(v). Spre deosebire de metodele de incinerare, unde COV sunt distruşi, adsorbţia pe cărbune oferă o alternativă favorabilă atunci când COV sunt substanţe valoroase.

Compuşii cu masă molară mare, caracterizaţi prin volatilitate scăzută, se adsorb puternic pe cărbunele activ. Afinitatea cărbunelui pentru aceşti compuşi îi face dificil de îndepărtat în timpul etapei de regenerare. De aceea, adsorbţia pe cărbune activ nu se foloseşte pentru COV cu masă molară peste 130 $g \cdot mol^{-1}$ şi punct de fierbere peste 200°C. Compuşii foarte volatili (cu masă molară sub 45 $g \cdot mol^{-1}$) nu se adsorb uşor pe cărbune, de aceea nu pot fi îndepărtaţi prin această metodă.

Metoda este relativ sensibilă la condiţiile de operare. Prezenţa picăturilor de lichid sau a particulelor de solid, a compuşilor cu punct de fierbere ridicat sau a substanţelor polimerizabile necesită folosirea unor procedee de pretratare, cum ar fi filtrarea. Uscarea poate fi necesară dacă COV are o concentraţie sub 1000 ppm(v) în fluxul gazos şi acesta are umiditate ridicată. De asemenea, poate fi necesară răcirea fluxului de gaze dacă temperatura lui depăşeşte 50-55°C.

Pentru a preveni încălzirea excesivă a stratului de cărbune datorită procesului exoterm de adsorbţie şi reacţiilor de oxidare în strat, trebuie micşorate concentraţiile de intrare ce depăşeşsc 10000 ppm(v). Acest lucru se realizează în mod obişnuit prin condensare sau prin diluarea fluxului de gaz înaintea etapei de adsorbţie. Pot apărea şi reacţii exoterme dacă în strat se amestecă solvenţi incompatibili, care conduc la polimerizare.

4.2.2. Absorbere

Absorbţia se utilizează pe scară largă ca tehnică de recuperare în separarea şi purificarea fluxurilor gazoase ce conţin concentraţii mari de COV. Ca tehnică de control al emisiilor, este mult mai mult utilizată pentru compuşi anorganici (de exemplu H_2S) decât pentru compuşi organici.

La utilizarea absorbţiei ca tehnică de control al COV apar mai multe probleme, cele mai multe depinzând de compusul ce trebuie îndepărtat. Cel mai important factor este disponibilitatea unui solvent convenabil. Poluantul trebuie să se solubilizeze cu uşurinţă în solvent pentru a obţine o absorbţie eficientă, iar solventul uzat trebuie să se poată regenera cu uşurinţă.

Un alt factor este disponibilitatea datelor de echilibru lichid-vapori pentru un anumit sistem poluant-solvent. Pentru poluanţii neobişnuiţi aceste date nu se obţin uşor.

La regenerarea solventului uzat, acesta este de obicei stripat (desorbit cu ajutorul aburului) şi reciclat la absorber. Totuşi, în controlul poluanţilor, concentraţiile reziduale de compus organic în solvent trebuie să fie foarte mici pentru ca solventul să poată fi reutilizat. De asemenea, dacă în efluentul de la absorber COV are o presiune de vapori ridicată (de exemplu peste 0,1 mm Hg), trebuie luată în considerare eliminarea COV în atmosferă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La controlul poluanților organici sunt obligatorii, de obicei, concentrații mici la ieşire. Pentru a respecta astfel de cerințe în procese de absorbție sunt necesare turnuri de absorbție foarte lungi, un timp de contact foarte mare, rapoarte lichid:gaz care pot fi foarte costisitoare. De aceea, absorberele sunt eficiente mai ales dacă sunt folosite împreună cu alte sisteme de control, cum sunt incineratoarele sau adsorberele cu cărbune activ. Valorile obişnuite de eficiență sunt de 90% la concentrații ale COV de 250 ppm(v), 95% la 500 ppm(v) şi 98% la 5000 ppm(v).

4.2.3. Condensatoare

Condensatoarele sunt mult utilizate ca sisteme de recuperare a diverselor produse. Ele sunt aplicate frecvent ca sisteme de control al poluării aerului pentru îndepărtarea COV din fluxuri gazoase, înaintea altor sisteme ca incineratoarele sau adsorberele.

Condensatoarele sunt utilizate pentru fluxurile gazoase cu concentrații mari de COV, în mod obişnuit peste 5000 ppm(v). În aceste cazuri, eficiențele de îndepărtare se pot situa între 50 şi 90%, deşi pentru a atinge 90% sunt necesare concentrații de cel puțin 10000 ppm(v). Eficiența condensatoarelor depinde foarte mult de caracteristicile fluxului de poluant: natura poluantului (relația dintre presiunea de vapori şi temperatură), concentrația poluantului şi tipul de agent de răcire utilizat. Dacă se foloseşte apă pentru răcire nu pot fi obținut rezultate satisfăcătoare, de aceea se folosesc agenți de răcire puternică, cum sunt saramurile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Depoluarea gazelor de postcombustie de la automobile

Vehiculele cu motor care folosesc combustibili proveniţi din petrol emit cantităţi semnificative de CO, hidrocarburi (HC) nearse, NO_x, particule solide fine şi eventual plumb, fiecare în cantităţi care pot produce efecte nedorite asupra sănătăţii şi mediului. În ultimii 60 de ani, numărul de vehicule a crescut de la aprox. 40 milioane la peste 700 milioane. Datorită creşterii acestui număr şi nivelelor ridicate de emisii poluante, problemele de poluare au devenit un fenomen din ce în ce mai răspândit în viaţa modernă. Iniţial, aceste probleme au apărut mai mult în mediul urban, dar recent au fost semnalate degradări importante ale râurilor, lacurilor şi chiar pădurilor. Pe măsură ce se acumulează din ce în ce mai multe dovezi privind impactul unor activităţi umane asupra atmosferei, creşte preocuparea asupra faptului că vehiculele cu motor contribuie nu numai la poluarea locală sau regională, ci şi la modificări globale, care pot schimba climatul întregii planete.

Controalele asupra emisiilor auto au fost impuse pentru prima dată în 1968 în S.U.A. Primele standarde priveau modificări ale motorului, care reduceau consumul de combustibil şi, în mică măsură, cantitatea de HC emisă în atmosferă. Clean Air Act (legea aerului curat) din 1970 (S.U.A.) marchează introducerea utilizării metalelor din grupa platinei la controlul poluării aerului din surse mobile. Din 1975, limitele impuse emisiilor de CO şi HC devin prea severe numai pentru modificări ale părţilor mecanice, astfel că pe mai mult de 80% din noile automobile au fost montaţi catalizatori de oxidare pentru controlul HC şi CO. Utilizarea acestor catalizatori a dus la un control mai bun al emisiilor şi a permis obţinerea unei economii de combustibil.

Standarde pentru emisii mai severe, referitoare în special la NO_x, au fost impuse din anul 1981, iar din 1983 în S.U.A. toate noile automobile echipate cu motoare cu aprindere prin scânteie au fost echipate cu catalizatori cu trei căi. Legislaţia privind emisiile poluante a rămas neschimbată până la aprobarea în 1990 a unui nou Clean Air Act. Statul american California a adoptat standarde şi mai restrictive decât cele federale.

Tabel 5.1. Standardele federale americane pentru emisiile de poluanţi de la automobile.

Anul	Poluant, g/km			
	HC	CO	NO_x	Particule
1990-1993	0,25	2,1	0,6	0,12
1994	0,16	2,1	0,2	0,05
1995-2003	0,10	2,1	0,2	0,05
2004-2006	0,08	1,1	0,1	0,05

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

California a fost primul stat american în care s-au introdus reglementări pentru emisiile de la automobile, care au fost apoi adoptate de standardele federale americane după o anumită perioadă de timp. Durata de viaţă a sistemului de control trebuie să fie de 10 ani sau 100 000 mile (160 000 km), iar standardele se aplică sub forma prezentată în tabel pentru primii 5 ani sau 80 000 km, pentru următorii 5 ani standardele fiind ceva mai puţin restrictive.

Standarde similare pentru emisii au fost introduse şi în Europa. În tabelul de mai jos sunt exemplificate standardele pentru automobilele de pasageri:

Tabel 5.2. Standardele europene pentru emisiile de la automobilele de pasageri.

Anul şi standardul	CO (g/km)	HC + NOx (g/km)	HC (g/km)	NO_x (g/km)	Particule (g/km)
1993 – Euro I	2.72	0.97	-	-	0.14
1996 – Euro II	1.0	0.7	-	-	0.08
2000 – Euro III	0.64	-	0.06	0.50	0.05
2005 – Euro IV	0.50	-	0.05	0.25	0.025

5.1. Catalizatori pentru motoare Otto

5.1.1. Rolul catalizatorului

Rolul catalizatorului este de a reduce cât mai mult (dar peste 95%) valorile medii ale poluanţilor importanţi. Pentru gazele de eşapament care părăsesc motorul cu aprindere prin scânteie, compoziţia medie este:

Compus	% vol	Compus	% vol
N_2	71,0	O_2	0,7
CO_2	18,0	NO_x	0,08
H_2O	9,2	H_2	0,05
CO	0,85	HC	0,05

Poluanţii importanţi sunt CO, NO_x şi HC. Aceasta înseamnă că, în stratul catalitic, următoarele trei reacţii:

1. oxidarea hidrocarburilor

$$C_xH_y + (x + y/4)O_2 \longrightarrow x\,CO_2 + y/2\,H_2O \qquad (5.1)$$

2. oxidarea CO

$$CO + ½\,O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad (5.2)$$

3. reducerea NO_x de către CO, HC sau H_2 conţinute în gazul de eşapament:

$$NO_x + CO + HC + H_2 \longrightarrow CO_2 + N_2 + H_2O \qquad (5.3)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

trebuie să fie realizate cu eficacitatea cerută de normele în vigoare, în prezenţa unui catalizator unic, denumit din acest motiv catalizator cu trei căi (C3C).

5.1.2. Particularităţile catalizei de postcombustie

În mod obişnuit, un nou procedeu chimic este rezultatul unei presiuni economice: scăderea preţului unui produs existent, îmbunătăţirea calităţii sale, crearea unui nou produs. Cataliza de postcombustie este primul procedeu introdus pe scară mondială din motive pur ecologice.

În al doilea rând, introducerea acestui procedeu are un impact social şi politic considerabil. El afectează pe oricine printr-un obiect foarte familiar, şi anume automobilul, datorită costului convertorului. Impactul politic este reprezentat de importantele dezbateri internaţionale care au precedat introducerea convertorului, mai ales în ţările Uniunii Europene.

În al treilea rând, utilizarea convertorului catalitic are un impact economic deosebit la scară mondială: o pondere importantă din producţia mondială de platină şi rhodiu (~40% şi, respectiv, 85%) este consumată de aceşti catalizatori, cu riscul apariţiei penuriei. Acest risc este cu atât mai important cu cât sursele acestor metale preţioase sunt, în general, Africa de Sud şi Rusia.

În sfârşit, convertorul catalitic este mult mai mult decât un simplu adaos la automobil: industria de automobile a trebuit să adapteze concepţia motorului şi a arderii, iar industria de prelucrare a petrolului a trebuit să se adapteze pentru a furniza carburanţii necesari (benzina fără plumb).

5.1.3. Dificultăţi în realizarea convertorului catalitic.

Realizarea catalizatorului de depoluare a gazelor de eşapament ale automobilelor trebuie să depăşească mai multe dificultăţi, dintre care cele mai importante sunt:

1. Probleme chimice. O dificultate majoră apare din obligaţia de a realiza, pe de o parte, reacţii de oxidare, iar pe de altă parte reacţii de reducere, simultan, pe acelaşi catalizator.

De asemenea, catalizatorul trebuie să fie activ în condiţiile în care mediul de reacţie este determinat de modul de conducere a automobilului, fie oxidant (amestec sărac în combustibil, raport aer/combustibil mai mare decât cel stoechiometric), fie reducător (amestec bogat în combustibil, raport aer/combustibil mai mic decât cel stoechiometric), şi aceasta în condiţiile în care producerea poluanţilor depinde ea însăşi de raportul aer/combustibil.

Competiţia dintre reactanţi şi selectarea de către catalizator a rectanţilor determină în cea mai mare măsură eficacitatea catalizatorului. În plus, conversiile CO, HC şi NO_x din gazele de eşapament vor fi influenţate prin efectele de promotare sau inhibare ale tuturor speciilor din gaze şi nu numai de concentraţiile reactanţilor. Mecanismele acestor reacţii, aparent simple, nu sunt pe deplin înţelese, datorită concentraţiilor scăzute ale poluanţilor şi complexităţii amestecului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Problema ingineriei chimice. În cataliza industrială, catalizatorul (cel mai adesea în strat fix) trebuie să lucreze într-o stare quasistaţionară pentru perioade mari de timp; temperatura este fixă şi destul de constantă în stratul de catalizator, debitele reactanţilor sunt stabile, vitezele volumare sunt mici. Toţi aceşti parametri (debite, temperatură, încărcătura catalizatorului) sunt optimizaţi pentru obţinerea de randamente şi selectivităţi maxime.

Pe de altă parte, convertorul catalitic trebuie să funcţioneze cu eficacitatea cerută de norme în condiţii foarte diferite, într-o stare departe de a fi staţionară: în funcţie de condiţiile de conducere, temperatura variază între ~ 200°C şi ~ 900°C, debitul gazelor de eşapament variază, de asemenea, în proporţii considerabile (viteze volumare de la 40 000 la 150 000 h^{-1}). În acelaşi timp se cere limitarea căderilor de presiune în catalizator, ceea ce vine în contradicţie cu exigenţa unei activităţi ridicate şi a unui bun transfer de masă şi căldură.

3. Problema stabilităţii mecanice şi termice. Datorită rulării automobilului pe diverse tipuri de drumuri convertorul este supus unor vibraţii şi şocuri importante, care nu sunt cunoscute la reactoarele industriale. Este motivul pentru care a fost abandonată metoda clasică a reactorului constituit dintr-un strat fix de granule de catalizator. Eroziunea granulelor ar duce la obturări şi, deci, pierderi de putere ale motorului.

Pentru a fi protejat de şocuri, convertorul este plasat într-un înveliş metalic (oţel rezistent la coroziune) dublat la interior cu un strat izolator care compensează diferenţele dintre coeficienţii de expansiune termică pentru ansamblul catalitic şi învelişul metalic.

Reactorul catalitic poate să ajungă, adesea, la temperaturi de peste 1200°C. Chiar dacă el nu trebuie să funcţioneze la aceste temperaturi, catalizatorul trebuie să poată suporta aceste şocuri termice fără pericol, nici pentru structura sa exterioară, nici pentru faza sa activă.

4. Problema rezistenţei la otrăvuri. Un pericol la care poate fi supus catalizatorul este otrăvirea. Printre elementele susceptibile să dezactiveze catalizatorul sunt plumbul şi sulful conţinute de carburant, zincul şi fosforul conţinute de lubrifiant.

5.1.4. Parametrii care determină modificarea compoziţiei gazelor de combustie de la motoarele automobilelor

Compoziţia gazelor rezultate de la motoarele automobilelor depinde de mulţi factori. Arderea totală în motor nu este posibilă nici chiar atunci când există exces de oxigen. Arderea este influenţată de formarea amestecului aer/combustibil, de forma camerei de ardere, de puterea motorului şi de sistemul de aprindere. Cei mai importanţi dintre aceşti factori sunt raportul aer/combustibil (A/C, deci regimul de conducere a vehicolului) şi compoziţia combustibilului.

1. Raportul A/C. O corelaţie generală între conţinutul de CO, HC şi NO_x al gazelor arse de la motor este prezentată în figura 5.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă raportul A/C (masic) este *mai mic de 11*, aerul este deficitar şi combustia este slabă şi cu fum. Din acest motiv emisiile de HC şi CO sunt ridicate, dar pentru că temperatura este scăzută emisiile de NO_x sunt foarte mici.

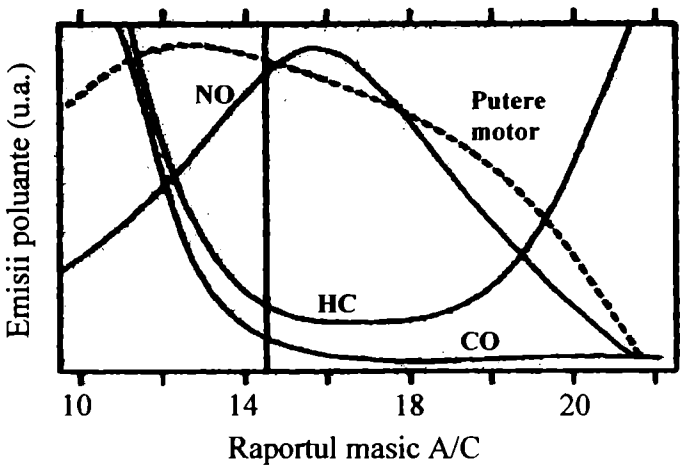


Figura 5.1. Corelaţia între compoziţia gazelor de eşapament şi raportul A/C.

La rapoarte A/C *între 11 şi 14,6* (valoarea stoechiometrică) aerul este tot deficitar, dar nu în măsură la fel de mare ca în domeniul anterior. Ca urmare, arderea HC şi CO se îmbunătăţeşte şi emisiile lor scad. În acelaşi timp, însă, din cauza reacţiilor de ardere temperatura în motor creşte şi cresc mult emisiile de NO_x.

Valoarea 14,6 a raportului A/C este valoarea stoechiometrică şi în jurul acestei valori trebuie să funcţioneze catalizatorul cu trei căi. În această zonă emisiile de HC şi CO sunt mici, dar datorită temperaturii ridicate emisiile de NO_x sunt foarte mari. Maximul se atinge chiar în imediata apropiere a valorii 14,6, în domeniul de ardere săracă, unde apare economia maximă de combustibil şi în apropierea domeniului de temperatură maximă din motor.

La creşterea valorii *A/C peste 14,6* se ajunge în domeniul de ardere săracă, unde oxigenul (aerul) este în exces şi reacţiile de oxidare decurg foarte bine; emisiile de CO scad foarte mult, iar cele de HC trec printr-un minim. Datorită creşterii debitului de aer temperatura din motor începe să scadă şi emisiile de NO_x scad şi ele.

La valori ale *A/C mai mari de 21* arderea devine instabilă, datorită debitului foarte mare de aer faţă de cel al CO şi HC, ceea ce duce la ceşterea emisiilor de HC. *Peste valoarea A/C de 23* flacăra se stinge, datorită debitului mult prea mare de aer.

La raportul stoechiometric A/C = 14,6 concentraţiile gazelor care se oxidează şi cele ale gazelor care se reduc pe catalizator sunt cele stoechiometric necesare pentru a produce numai CO_2,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

H_2O şi N_2. Acesta este obiectivul convertorului catalitic cu trei căi, care operează într-un domeniu A/C îngust, cuprins între 14,1 şi 15,1.

2. Efectul combustibilului. Dezvoltarea combustibililor fără plumb a pus probleme industriei de prelucrare a petrolului, datorită necesităţii de a menţine o valoare ridicată a cifrei octanice. Acest lucru a dus la intensificarea utilizării aromatelor în benzină, pentru multe rafinării calea cea mai eficientă şi ieftină de respectare a specificaţiilor fără realizarea unor investiţii majore în instalaţii suplimentare. În acelaşi timp au fost luaţi în considerare şi alţi aditivi cu proprietăţi antidetonante, cum sunt compuşii oxigenaţi, de exemplu MTBE (metil terţ-butil eter).

Convertoarele catalitice nu îndepărtează toate emisiile cu aceeaşi eficienţă. S-a observat că alchenele şi aromatele sunt cele mai reactive pe catalizator. Eficienţa de tratare a gazelor depinde de compoziţia emisiilor care vin din motor şi de gradul de dezactivare a catalizatorului.

Benzenul. Problema provenienţei benzenului în gazele de eşapament a fost mult dezbătută. Unii cercetători au susţinut că benzenul nu se formează pe catalizator, dar alţii au adus dovezi contrare, conform cărora benzenul se formează prin demetilarea toluenului şi xilenilor pe suprafaţa catalizatorului.

În mod cert, nu tot benzenul din gazele evacuate poate fi atribuit benzenului nears. Studiile au arătat că mai puţin de 40% din emisiile de benzen provin din benzenul nears din combustibil, peste 50% provin din aromatele din combustibil şi ~ 10% din alţi componenţi ai combustibilului.

Într-un studiu privind influenţa condiţiilor de conducere şi meteo asupra emisiilor de benzen s-a observat că emisiile cele mai mari apar în timpul startului la rece, ca şi în mediul urban, datorită vitezelor mai mici de rulare.

Aldehidele. Acestea joacă un rol semnificatv în formarea smogului fotochimic. Cele mai abundente sunt formaldehida şi acetaldehida, ambele fiind iritante pentru ochi. În plus, formaldehida este considerată un posibil agent cancerigen.

Mulţi cercetători au observat o posibilă legătură între combustibilii care conţin compuşi oxigenaţi şi concentraţiile aldehidelor emise. Aceşti combustibili sunt denumiţi, în general, benzine reformulate (benzine cu aditivi pentru modificarea proprietăţilor fizice şi chimice şi care, în consecinţă, duc la reducerea poluării atmosferice).

Vehiculele fără catalizator de depoluare emit concentraţii mari de formaldehidă pentru combustibili pe bază de MTBE. Concentraţiile cele mai mari de acetaldehidă au fost obţinute pentru combustibilii cu ETBE (etil terţ-butil eter). Faţă de combustibilii de bază, combustibilii cu MTBE sau ETBE duc la dublarea emisiilor de aldehide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Catalizatorii cu trei că reduc mult emisiile de aldehide, de peste 4 ori, dar reducerea mai avansată necesită utilizarea unor sisteme de încălzire (de exemplu, electrică) a catalizatorului la pornirea motorului, deoarece emisiile cele mai mari apar în prioada de pornire la rece.

1,3-Butadiena. Aceasta este suspectată de a fi agent cancerigen, iar în atmosferă apare aproape exclusiv din arderea în motoare auto. Ea este, de asemenea, un compus reactiv din punct de vedere fotochimic, şi poate contribui la formarea smogului fotochimic.

Studiile au arătat că se produc cantităţi apreciabile de 1,3-butadienă pentru combustibilii care conţin alchene liniare cu dubla legătură în poziţie terminală. Alchenele ramificate produc concentraţii mult mai mici. A fost observată, de asemenea, creşterea emisiilor pentru combustibilii care conţin produşi oxigenaţi (de exemplu, MTBE). Cauza poate fi conţinutul mai mare de compuşi alifatici (şi mai mic de compuşi aromatici) în aceşti combustibili.

Catalizatorii cu trei căi distrug eficient emisiile de butadienă. S-a observat, însă, că cea mai mare cantitate este emisă în timpul celor două minute iniţiale de operare a vehicolului, când acesta funcţionează în regim de ardere bogată şi sistemele catalitice de control sunt inactive (pornirea la rece).

Hidrocarburi aromate policiclice (HAP). Aceste hidrocarburi sunt importante, deoarece mai multe dintre ele sunt suspectate de a fi cancerigene, iar altele de a produce mutaţii genetice. HAP sunt emise atât ca particule, cât şi în fază de vapori.

Mecanismul general pentru formarea emisiilor de HAP se consideră că începe prin stocarea lor ca depozite în motor în condiţiile de operare la încărcare mică, şi apoi îndepărtarea lor la creşterea încărcării motorului (accelerare). O parte din HAP sunt sintetizate din aromatele din combustibil, mai ales speciile cu două sau trei inele aromatice. O altă sursă de HAP este piroliza uleiului lubrifiant la creşterea consumului de ulei. Sursa majoră este considerată fracţia aromată C_9-C_{10} din combustibil.

5.1.5. Realizarea practică a catalizatorului cu trei căi

Catalizatorul, în versiunea cea mai uzuală, este constituit dintr-un substrat monolitic în formă de fagure de miere, pe pereţii căruia este depus un strat de suport de alumină, ce reprezintă circa 25% din masa substratului. La această alumină sunt adăugate cantităţi mici de oxizi metalici, care au rolul de stabilizatori sau promotori. Alumina cu promotori joacă rolul de suport pentru metalele nobile (Pt, Rh, Pd) care sunt componentele active ale catalizatorului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

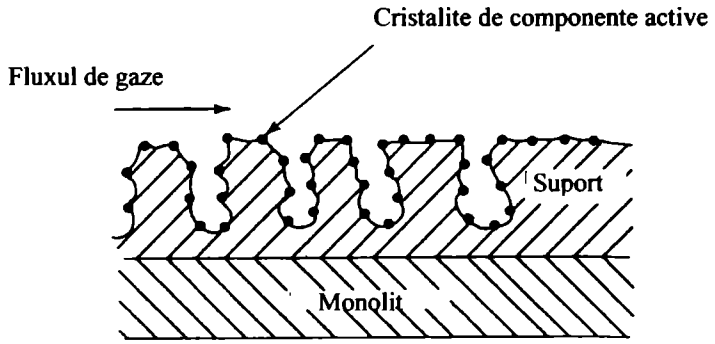


Figura 5.2. Reprezentarea schematică a suprafeţei canalelor catalizatorului cu trei căi.

Substratul monolitic. Substraturile monolit pentru catalizatori sunt structuri continue, unitare. Ele trebuie să posede următoarele proprietăţi:

- o bună stabilitate mecanică – rezistenţă la şocuri şi vibraţii;
- o bună stabilitate termică – punct de topire ridicat;
- să opună fluxului de gaze de la motor doar o uşoară pierdere de presiune, având în acelaşi timp o suprafaţă exterioară relativ mare;
- să permită o bună adeziune a suportului.

În general se utilizează un substrat cu canale, cunoscute sub denumirea de „fagure de miere". Au existat şi catalizatori al căror substrat nu era monolitic, ci format din tuburi, baghete, mase spongioase, mase spumate etc., dar care au fost mult mai puţin utilizate. La ora actuală monoliţii sunt sisteme multicanal, fabricate din materiale metalice sau ceramice, cel mai adesea cordierit ($2MgO{\cdot}5SiO_2{\cdot}2Al_2O_3$).

Substratul monolitic este compus dintr-un număr mare de canale paralele. Canalele pot fi circulare, hexagonale, pătrate, triunghiulare etc. Diametrul canalelor (sau lungimea interioară a muchiilor) şi grosimea pereţilor pot fi controlate în timpul fabricării, în funcţie de geometria celulei. Aceşti factori determină densitatea celulelor şi fracţia de volum liber în monolit, ca şi suprafaţa geometrică a monolitului, putând modifica astfel performanţele catalizatorului.

Deşi, în principiu, densitatea celulelor şi grosimea pereţilor pot fi variate în limite foarte largi, metodele utilizate în prezent pentru producerea monoliţilor limitează grosimea minimă a peretelui la 0,1 mm şi densitatea celulelor la maximum 160 celule/cm^2 din considerente de rezistenţă mecanică. Valorile uzuale sunt de 0,15 mm pentru grosimea peretelui şi 62 celule/cm^2.

Există un număr mare de metode de fabricare a substraturilor monolitice. Cel mai adesea fabricarea include nu numai producerea substratului, ci şi impregnarea sa cu materialele catalitic active. Acestea pot fi incluse într-un amestec intim cu materiile prime la formarea monolitului, iar

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în acest caz produsul finit este un catalizator complet şi nu doar un substrat moolitic. În cele mai multe cazuri, însă, substratul monolitic se prepară separat şi apoi se depun componentele active.

Atunci când au apărut primele crecetări în domeniul monoliţilor ceramici, cam în 1950, formarea acestora se făcea în jurul unor baghete din lemn, după care ansamblul era calcinat la temperaturi ridicate, pentru arderea baghetelor şi sinterizarea ceramicii. Mai recent se utilizează metode de extrudare sau de ondulare.

Substraturile ondulate folosesc diferiţi oxizi ca alumina, oxidul de beriliu, de zirconiu, cordieritul, titanatul de bariu sau carburi (SiC). Particulele de oxid sau carbură, cu diametrul sub 50 μm, se amestecă cu diferiţi lianţi sau plastifianţi organici într-o moară, pentru a asigura o bună omogenizare. Pasta se întinde apoi pe o folie de plastic sau hârtie, grosimea stratului aplicat deteminând grosimea peretelui final. Urmează o uscare parţială şi îndepărtarea foliei de plastic sau hârtie, şi transferul stratului de oxid pe o folie de aluminiu care a trecut printr-un proces de ondulare, obţinându-se un material cu folii drepte şi folii ondulate suprapuse. Cele două folii suprapuse se rulează şi se calcinează împreună, la temperatură ridicată.

Un al doilea proces major de fabricare a substraturilor de tip monolit este extrudarea. Materialul iniţial este o pulbere foarte fină, la care se adaugă materiale de plasticizare şi un lichid pentru a forma o compoziţie plastică. Această compoziţie este apoi dezaerată şi extrudată printr-un extruder special pentru a forma structura monolit. Monolitul este apoi calcinat pentru eliminarea substanţelor organice şi a lichidelor şi pentru sinterizarea materialului ceramic. Această metodă este mai larg aplicată decât tehnica de ondulare, deoarece tehnica de extrudare este bine pusă la punct în industria ceramică, un număr mare de oxizi putând fi extrudaţi cu uşurinţă.

Există şi metode metalurgice pentru a forma structuri monolitice din folii de metal. Structurile metalice sunt acoperite cu diferiţi aditivi chimici care promotează oxidarea metalului. Monolitul metalic este apoi încălzit la temperaturi relativ scăzute pentru oxidarea completă a metalului şi formarea unui suport oxidic de temperatură înaltă.

Microstructura sau compoziţia de fază a pereţilor substratului ceramic este importantă, deoarece determină proprietăţile sale fizice (suprafaţa specifică, conductibilitatea termică etc.). Microstructura produsului final depinde de materialele iniţiale, tehnicile de fabricare, temperatura şi timpul de sinterizare, echilibrul şi schimbările de fază etc.

Chiar şi atunci când se descrie compoziţia chimică a unui monolit ca o fază particulară (de exemplu cordierit), el constă foarte rar doar în această fază. Sunt prezente întotdeauna una sau mai multe faze secundare, care depind de materialele iniţiale utilizate, de impurităţi şi de metoda de fabricare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru monoliţii constituiţi în principal de cordierit, în mod normal fazele secundare constau din alumină, mulit ($Al_6Si_2O_{13}$) şi spinel, putând fi prezente toate trei sau doar una din aceste faze secundare. Acestea rezultă din reacţia incompletă a materialelor iniţiale (argile, talc şi alţi constituenţi minori). Atunci când materialul este ars materiile prime suferă reacţii în fază solidă, pentru a forma o fază primară (cordieritul), fazele secundare şi porozitatea.

Porozitatea substratului ceramic este controlată prin materialele iniţiale, metoda de fabricare, timpul şi temperatura finală de sinterizare. În unele cazuri se adaugă materialelor iniţiale un material care va fi ars în timpul sinterizării, pentru a mări porozitatea produsului final.

Natura şi volumul porozităţii peretelui au o mare influenţă asupra proprietăţilor fizice ale monolitului (densitate, conductibilitate termică şi adeziunea cu suportul). Peretele monolitic are o porozitate de 30-40% şi un diametru mediu al porilor de 1-10 μm. O fracţiune largă a porozităţii trebuie să aibă pori relativ largi (10 μm) pentru a da o bună adeziune suportului la suprafaţa monolitului.

Proprietăţi fizice. Substraturile monolitice utilizate în epurarea gazelor de postcombustie trebuie să suporte schimbări rapide de temperatură, deci să reziste la şocuri termice. Această rezistenţă este influenţată în mod special de raportul dintre expansiunea termică şi conductibilitatea termică. Cea mai bună metodă de a atinge rezistenţa necesară la şocurile termice este scăderea coeficientului de expansiune. Cordieritul are un coeficient de expansiune termică relativ scăzut, $2{,}8 \cdot 10^{-6}\ ^{o}C^{-1}$, iar monoliţii din cordierit au un coeficient de expansiune termică chiar mai scăzut, de $1 \cdot 10^{-6}\ ^{o}C^{-1}$, realizat prin orientarea cristalelor din material.

Rezistenţa la sfărâmare este determinată nu numai de tipul materialului din care este făcut monolitul, ci şi de geometrie, în special de fracţia de goluri determinată de densitatea celulelor, grosimea peretelui şi porozitate.

Principalele caracteristici ale cordieritului sunt:

- compoziţia majoră: $2MgO \cdot 5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$;
- compoziţia minoră: - alumină Al_2O_3
  - mulit $Al_6Si_2O_{13}$
  - spinel $MgAl_2O_4$
- porozitate 35%
- densitate: 1,6 g/cm^3
- temperatura de topire: 1450°C

Pe lângă cordierit, au mai fost încercate ca materiale pentru fabricarea monoliţilor în special aliaje Fe-Cr-Al, datorită ariei geometrice mai mari şi unei arii frontale deschise oferită de pereţii subţiri. Totuşi, există cel puţin două aspecte discutabile privind durabilitatea acestor materiale,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

referitoare la rezistența la oxidare și comportarea la deformare. Se consideră că este posibil ca substratul metalic să continue să se oxideze în gazul de postcombustie. Aliajul Fe-Cr-Al conține și Y sau Ce, al căror rol este de a stabiliza suprafața oxidului de aluminiu format prin oxidare. Aderența suportului de alumină este foarte bună pe aliajele ce conțin ceriu. Trebuie menționat faptul că aliajul Fe-Cr-Al este utilizat în mod obișnuit pentru conductibilitatea sa termică și are o limită superioară de utilizare de 1200°C.

Avantajul monoliților metalici față de cei ceramici este că, datorită posibilității de a fi fabricate cu pereți mai subțiri, aceeași suprafață geometrică poate fi obținută pentru un volum mai mic sau, menținând același volum al convertorului, se obține o cădere de presiune mai scăzută. Această caracteristică permite obținerea unor puteri mai mari ale motorului.

Suportul catalizatorului. Rolul esențial al suportului pe care este impregnat metalul catalitic activ este de a asigura o eficacitate maximă a metalului, necesară atunci când se utilizează metale scumpe ca platina sau rhodiul. Este important să se obțină un raport maxim între suprafața și volumul metalului. Acest lucru se realizează prin impregnarea de cantități mici de metal pe un suport care prezintă o suprafață specifică ridicată, astfel încât materialul să fie dispersat sub formă de mici cristalite, cu dimensiuni de maxim câtiva nm. În acest scop se utilizează în mod curent γ-Al_2O_3. Se acoperă suprafața substratului monolitic cu un strat subțire (25-100 μm) de alumină, și prin încălzire aceasta este transformată în γ-Al_2O_3, a cărei suprafață specifică este de peste 100 m^2/g. În acest fel, suprafața expusă crește de la aprox. 4 m^2, cât reprezintă suprafața geometrică a substratului unui convertor, la peste 7000 m^2, deci cu mai mult de trei ordine de mărime.

Raportul masic alumină/monolit este, în general, în jur de 0,25. În soluția pentru impregnare sunt încorporați, în general în cantități mici (sub 10%), diverși ioni promotori sau stabilizatori. Una din problemele importante care apar în cursul depunerii aluminei pe monolit este problema aderării dintre cele două suprafețe, care trebuie să reziste la șocurile termice la care este supus convertorul catalitic.

Promotori și stabilizatori. Așa cum am mai menționat, în catalizator sunt adăugați diverși cationi (Ce^{4+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, La^{3+}, Mo^{6+} etc.), în proporții ce pot atinge 10% din masa suportului de alumină. Aceste adaosuri se pot introduce fie în același timp cu depunerea stratului de alumină pe monolit, fie înaintea introducerii metalului activ, fie în același timp cu depunerea metalului activ. Aceste adaosuri joacă rolul de stabilizatori sau promotori.

Forma γ a aluminei depusă pe suport evoluează lent, la temperatură înaltă, către forma termodinamic stabilă, α-Al_2O_3. Această transformare este însoțită de o scădere importantă a suprafeței specifice, ceea ce duce la scăderea drastică a suprafeței metalice accesibile reactanților, fie prin creșterea cristalitelor metalice, fie prin încapsularea acestor cristalite în masa de Al_2O_3 și,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

deci, o pierdere a activităţii catalitice. O altă consecinţă a diminuării suprafeţei aluminei este scăderea rezistenţei la otrăvuri, alumina jucând rolul unei capcane pentru acestea. Adăugarea stabilizatorilor are ca scop, dacă nu stabilizarea totală a ariei aluminei, cel puţin întârzierea recristalizării sale.

Un alt fenomen care duce la scăderea activităţii catalizatorului este tendinţa pe care o manifestă rhodiul de a difuza sub stratul de alumină, atribuită reacţiei în fază solidă între Rh_2O_3 şi Al_2O_3, care prezintă acelaşi sistem de cristalizare. Impregnarea cu rhodiu în prezenţa ZrO_2 permite limitarea acetui fenomen. Nu se poate utiliza ca suport doar ZrO_2, deoarece acesta are o suprafaţă specifică foarte mică, comparabilă cu a formei α a Al_2O_3, iar activitatea catalitică a convertorului ar fi mult mai slabă.

MoO_3 acţionează atât ca stabilizator, cât şi ca promotor. MoO_3 formează un strat bidimensional pe alumină, influenţând favorabil dispersia platinei impregnată pe acest strat. În acelaşi timp, prezenţa platinei favorizează o reducere parţială a MoO_3. Se formează, probabil, un compus de tip $PtMoO_x$ pe suprafaţă ($0 < x < 2$), care are activitate catalitică.

Adaosul de CeO_2 la catalizator are ca efect o stabilizare a suprafeţei suportului de Al_2O_3 şi o creştere a dispersiei metalelor nobile, efecte obţinute prin depunerea unui strat de CeO_2 peste cel de alumină. CeO_2 este promotor pentru reacţia gazului de apă, intensifică oxidarea CO şi poate stoca oxigen în condiţii de amestec sărac, pe care catalizatorul îl poate utiliza în condiţii de amestec bogat:

$$2\ CeO_2 \rightleftharpoons Ce_2O_3 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \qquad (5.4)$$

Adiţia de ZrO_2 la CeO_2 îmbunătăţeşte proprietăţile redox ale oxidului de ceriu şi măreşte capacitatea de stocare de oxigen prin promotarea etapei de reducere a CeO_2 cu eliberare de oxigen. În plus, prezenţa oxidului de zirconiu stabilizează CeO_2, ale cărui proprietăţi se degradează în timp în condiţii de temperatură ridicată. Tabelul 5.3 prezintă îmbunătăţirea capacităţii de stocare a oxigenului la adaosul de ZrO_2:

Tabelul 5.3. Capacităţi de stocare a oxigenului pentru CeO_2 şi CeO_2-ZrO_2.

Catalizator	CeO_2 (%)	Stare	Capacitate de stocare a oxigenului (mmol O/g)		
			350°C	500°C	700°C
Pd/CeO_2	100	Proaspăt	270	360	370
		Uzat	20	30	80
Pd/CeO_2-ZrO_2	70	Proaspăt	890	970	1030
		Uzat	630	810	1070

Se consideră că prezenţa ZrO_2 produce defecte care măresc mult transportul oxigenului din volumul catalizatorului către suprafaţa particulelor în condiţii reducătoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La_2O_3 este cunoscut ca fiind promotor pentru creşterea dispersiei şi a stabilităţii termice a a paladiului, ca şi pentru promotarea activităţii acestuia în reacţiile de oxidare.

Componentele active. Acestea sunt metalele platinice, în primul rând platina, paladiul şi rhodiul, prezente fie ca metal, fie ca oxid. Cantitatea totală de metal preţios utilizat este de 2-3 g per convertor. Pt şi Rh sunt utilizate în mod normal într-un raport Pt/Rh de aproximativ 5 (raportul din minereul natural este de 16,5/1).

Metalele sunt depuse pe alumină dintr-o soluţie a unei sări solubile. După uscare, suportul impregnat cu compusul metalic este calcinat (în aer sau în gaz inert) şi eventual redus. Deşi aceste operaţiuni par simple, numărul parametrilor care pot interveni este considerabil.

Astfel, în ceea ce priveşte depunerea metalului se pot face să varieze natura sării de plecare – clorură, azotat, diverşi complecşi amoniacali etc. – şi pH-ul soluţiei. În funcţie de aceşti parametri se va realiza o simplă impregnare în porii aluminei sau o veritabilă adsorbţie a cationilor metalici pe suprafaţa suportului. Acest lucru are consecinţe directe asupra dimensiunii cristalitelor de metal, asupra ancorării lor la suprafaţa aluminei, asupra omogenităţii repartizării metalului pe alumină, asupra stabilităţii dispersiei în funcţie de temperatură şi timp şi asupra duratei de viaţă a catalizatorului.

Condiţiile de calcinare şi reducere, mai ales alegerea temperaturii şi a atmosferei gazoase, au de asemenea influenţă asupra activităţii catalitice şi vieţii catalizatorului. În figura de mai jos este exemplificată evoluţia metalului nobil în funcţie de temperatura de calcinare.

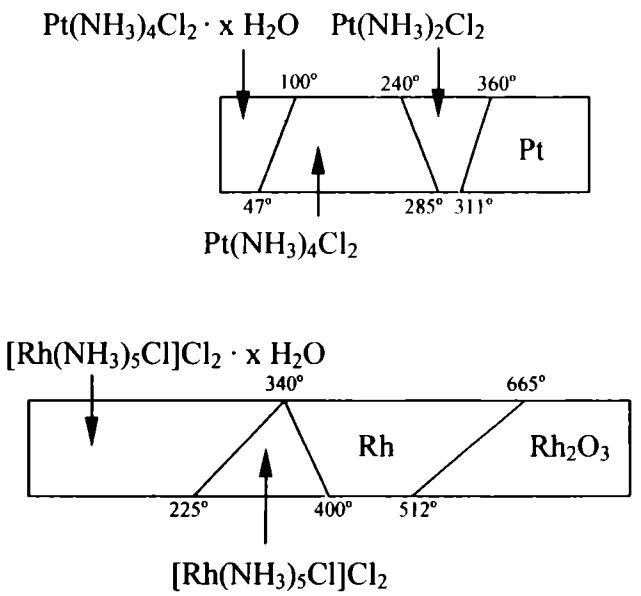


Figura 5.4. Compuşii platinei şi rhodiului în funcţie de temperatura de calcinare.

Ţinând cont de faptul că numărul parametrilor ce pot făcuţi să varieze este foarte mare, alegerea condiţiilor ideale de preparare a catalizatorului este rezultatul unor multiple compromisuri, adesea empirice. În continuare va fi discutată contribuţia fiecărui metal în parte.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rhodiul. Economisirea rhodiului este un obiectiv prioritar pentru fabricanţii de automobile, în parte datorită preţului său ridicat, dar şi pentru că rapotul său faţă de platină în catalizatorii auto este de 2-3 ori mai mare decât în minereurile provenind din Africa de Sud, principala sursă. Acest aspect este compensat de faptul că în unele aplicaţii importante ale platinei, ca industria chimică sau bijuteriile, rhodiul nu este utilizat. Deşi preţul ridicat al rhodiului încurajează cercetările privind materiale care să-l înlocuiască, rhodiul este foarte dificil de înlocuit deoarece este foarte eficient în eliminarea NO_x din gazele de eşapament. Şansele unui convertor fără rhodiu de a fi aplicat pe scară largă par a fi scăzute şi, cu cât legislaţia devine mai drastică şi mai răspândită într-un număr mare de ţări, cererea pentru rhodiu în industria de automobile va continua să crească.

Rhodiul este recunoscut unanim ca un catalizator cu activitate foarte ridicată pentru reducerea NO_x la N_2, astfel că este necesară doar o cantitate mică, variind între 0,18 şi 0,30 g pentru un convertor.

Pe rhodiu NO_x sunt reduşi la N_2 mai uşor decât la NH_3, cu condiţia ca raportul A/C în gaz să fie apropiat de compoziţia de echilibru. Se formează NH_3 atunci când condiţiile sunt net reducătoare iar temperatura catalizatorului este scăzută.

Rhodiul poate îmbunătăţi performanţa la temperatură scăzută a catalizatorilor de oxidare. O piedică în utilizarea unui catalizator numai cu Rh este faptul că încărcarea cu rhodiu ar trebui să fie mărită peste cantitatea utilizată în mod curent în catalizatorii cu trei căi, pentru a obţine performanţele necesare. O altă problemă în utilizarea Rh drept catalizator de oxidare este sensibilitatea lui la tratamente în oxigen; el îşi poate pierde activitatea pentru oxidarea CO în urma calcinării în aer la 500°C, dar procesul este reversibil în urma unor tratamente reducătoare.

Platina. Este utilizată în catalizatorul cu trei căi pentru contribuţia sa la conversia CO şi HC, în special în timpul încălzirii convertoarelor în timpul startului la rece.

În perioada de încălzire aerul poate fi injectat în gazul de eşapament înaintea catalizatorului cu trei căi, astfel că acesta funcţionează ca un catalizator de oxidare. Contribuţia platinei la oxidarea CO şi HC în timpul încălzirii devine şi mai importantă atunci când cantitatea de Rh scade sau când Rh suferă deteriorări termice.

În sistemele duale, gazele sunt trecute mai întâi peste un catalizator Rh/Pt care operează în condiţii reducătoare, şi apoi prin catalizatorul de oxidare. Aerul este injectat în sistem între cele două bucăţi de catalizator, care sunt aşezate la o mică distanţă una de celalaltă pentru a permite curgerea turbulentă şi amestecarea bună a gazelor înainte de intrarea în cea de-a două piesă de catalizator (în canalele monolitului curgerea este laminară). Astfel, cea mai mare parte din NO_x şi o parte din HC şi CO sunt îndepărtate în catalizatorul de reducere, iar restul de HC şi CO sunt îndepărtate în catalizatorul de oxidare. Pentru a evita formarea NH_3 din NO_x pe primul catalizator se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

foloseşte Rh, care reduce preponderent NO_x la N_2. În caz contrar, NH_3 format în primul strat catalitic este oxidat pe catalizatorul de oxidare la NO_x, beneficiul primului strat fiind minor sau nul.

La ora actuală sunt în utilizare diverşi catalizatori cu trei căi, dar nici unul din metalele nobile nu a fost stabilit ca fiind cel mai bun pentru toate aplicaţiile.

Conţinutul de platină al unui catalizator cu trei căi cu un singur strat catalitic este, în general, în domeniul 0,9-2,3 g pentru un convertor. Sistemele cu două straturi sau cu două convertoare au un domeniu larg de distribuţii ale platinei între cei doi catalizatori.

Se cunoaşte de câtva timp că platina catalizează reducerea NO_x la N_2 într-o alimentare similară gazului de eşapament care conţine oxigen în cantitate stoechiometrică. Platina are un domeniu A/C mai îngust (în comparaţie cu Rh) în jurul valorii stoechiometrice, unde activitatea şi selectivitatea pentru reducerea NO_x la N_2 sunt favorabile. Formarea N_2, NH_3 sau N_2O ca produse la reducerii NO pe platină depind de condiţiile de reacţie.

Paladiul. Ca şi platina, paladiul este utilizat în primul rând pentru conversia CO şi HC în unii catalizatori cu trei căi. Totuşi, utilizarea paladiului împreună cu Pt şi Rh pentru controlul simultan al CO, HC şi NO_x pune două probleme: este mai susceptibil la orăvire cu Pb şi sulf decât platina sau rhodiul, şi formează aliaje cu acesta din urmă, micşorând activitatea şi selectivitatea rhodiului în reducerea NO_x. Acest din urmă efect este datorat segregării Pd la suprafaţa aliajului, unde formează un strat bogat în paladiu care împiedică adsorbţia NO_x. Din acest motiv, în catalizatorii care folosesc atât Rh cât şi Pt şi Pd, cele trei metale nobile se introduc separat, prin impregnări succesive (Pd, Pt şi apoi Rh), cu etape de calcinare intermediare. O altă metodă de evitare a formării aliajelor este zonarea compoziţională a monolitului, prin care metalele nobile sunt introduse în zone separate de-a lungul axei monolitului.

Au fost realizate, însă, multe cercetări privind catalizatorii cu paladiu datorită proprietăţilor sale de durabilitate la temperatură înaltă, în special capacitatea de a-şi menţine activitatea în condiţii de ardere săracă la temperatură ridicată. De asemenea, paladiul are o temperatură de aprindere scăzută, mai ales când este utilizat la concentraţii mai mari decât în catalizatorii tradiţionali Pt-Rh. Astfel, catalizatorii cu concentraţii mari de paladiu sunt foarte eficienţi pentru aşa-numiţii „catalizatori de pornire", care ating temperaturile de operare mult mai repede decât catalizatorii obişnuiţi. Dezavantajul este utilizarea unor temperaturi de operare mai ridicate, care măresc riscul dezactivării termice a ansamblului catalitic.

Paladiul este utilizat în mod frecvent pentru oxidarea CO şi HC în catalizatorii de oxidare, în sistemele duale.

Există multe cercetări privind utilizarea unor convertoare doar cu paladiu, care folosesc promotori metale alcaline şi oxizi ai pământurilor rare pentru a obţine performanţe catalitice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

similare cu cele ale rhodiului. Acest lucru a fost realizat prin „construirea" unor centri catalitici stabili, constând din ioni specifici în imediata apropiere a ionilor de paladiu, care au efect de promotare a chemosorbţiei disociative a NO şi a reacţiei gazului de apă, ce furnizează hidrogen pentru reducerea NO. Atunci când au fost testaţi pe automobile Ford, catalizatorii doar cu paladiu au demonstrat capacitatea de reducere substanţială a urmelor de emisii de HC, CO şi NO_x, iar această tehnologie a fost introdusă în producţie limitată începând cu 1995.

Iridiul. Iridiul nu este utilizat în mod curent în catalizatorii cu trei căi. El trebuie, totuşi, menţionat datorită activităţii sale remarcabile pentru reducerea NO şi, în mod deosebit, pentru selectivitatea la NO în condiţii de oxidare. Din păcate, iridiul nu este o alegere practică pentru catalizatorul cu trei căi, deoarece este chiar mai puţin accesibil decât rhodiul şi, în plus, formează un oxid volatil care se pierde în timpul utilizării.

Ruteniul. Ruteniul promotează reducerea NO_x la N_2 în condiţii reducătoare, cu producerea simultană a unor mici cantităţi de NH_3. Catalizatorii care necesită rapoarte A/C net reducătoare (de exemplu 13,5) nu sunt de dorit, datorită necesităţii de a economisi combustibil. În plus, ruteniul are tendinţa de a forma un oxid volatil şi, deci, nu se utilizează în mod curent în catalizatorii cu trei căi comerciali.

Nichelul. Deşi nu face parte din grupa metalelor platinice, nichelul a fost studiat pentru utilizarea sa ca adaos la catalizatorul cu trei căi, pentru reducerea NO_x în condiţii net reducătoare. Deşi catalizatorii Pt-Ni, Pd-Ni sau Cu-Ni sunt mai puţin activi şi durabili decât Rh şi nu îl pot înlocui, s-a constatat că Ni prezintă un sinergism cu Pt, Pd şi Cu pentru promotarea reducerii NO_x.

De asemenea, Ni mai este utilizat pentru promotarea oxidării CO şi pentru reacţia gazului de apă:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (5.5)$$

Nichelul este utilizat şi pentru captarea micilor cantităţi de H_2S ce pot apărea în condiţii reducătoare. Atunci când condiţiile devin oxidante sulful este îndepărtat de pe nichel ca SO_2.

Catalizatorii care conţin nichel sunt susceptibili la dezactivarea acestuia prin formarea aluminatului atunci când catalizatorul este expus la oxidare la temperatură ridicată, în special în prezenţa vaporilor de apă.

Utilizarea NiO în sistemul catalitic este evitată, în general, pe piaţa europeană, datorită preocupărilor privind riscurile folosirii Ni asupra sănătăţii. Pe piaţa americană, însă, nichelul este folosit pe scară largă, deoarece nu există nici o dovadă asupra pierderii lui din catalizator.

5.1.6. Reacţii catalizate de catalizatorul cu trei căi

Cerinţa esenţială pentru un catalizator cu trei căi eficace este conversia ridicată a NO_x, CO şi HC în apropierea compoziţiei stoechiometrice a gazului de eşapament. În general, performanţa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este limitată de conversiile scăzute ale HC şi CO atunci când raportul A/C se schimbă în direcţia reducătoare (amestec bogat), şi de conversiile mici ale NO_x atunci când raportul A/C se schimbă în direcţia oxidantă (amestec sărac). Domeniul îngust de rapoarte A/C din jurul punctului stoechiometric, unde conversiile sunt mari, este în mod obişnuit denumit „fereastra de operare".

Reacţiile catalitice ce au importanţă pentru controlul emisiilor în gazele de eşapament sunt:

- reacţii principale:

$$CO + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (5.6)$$

$$C_xH_y + (x + y/4)O_2 \longrightarrow x\,CO_2 + y/2\,H_2O \quad (5.7)$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O \quad (5.8)$$

$$NO + CO \longrightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + CO_2 \quad (5.9)$$

$$NO + H_2 \longrightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + H_2O \quad (5.10)$$

- reacţii secundare:

$$C_xH_y + (2x + y/2)\,NO \longrightarrow (x + y/4)\,N_2 + y/2\,H_2O + x\,CO_2 \quad (5.11)$$

$$NO + 5/2\,H_2 \longrightarrow NH_3 + H_2O \quad (5.12)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad (5.13)$$

$$CxHy + x\,H_2O \longrightarrow x\,CO + (x + y/2)\,H_2 \quad (5.14)$$

- reacţii posibile:

$$3\,NO + 2\,NH_3 \longrightarrow 5/2\,N_2 + 3\,H_2O \quad (5.15)$$

$$2\,NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O \quad (5.16)$$

$$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2 \quad (5.17)$$

$$2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2 \quad (5.18)$$

Produsele dorite sunt N_2, CO_2 şi H_2O. Conversia totală este determinată nu numai de activitatea catalizatorilor de a promota reacţiile principale, dar şi de accesibilitatea agenţilor de oxidare sau de reducere. În condiţii de ardere bogată HC, CO şi H_2 intră în competiţie pentru a reacţiona cu NO şi O_2. În condiţii de ardere săracă NO şi O_2 intră în competiţie pentru a reacţiona cu HC, CO şi H_2. Selectivitatea catalizatorului cu trei căi constă în tendinţa sa de a promota oxidarea CO şi HC (reacţiile 5.6 şi 5.7) mai degrabă decât oxidarea H_2 (reacţia 5.8) în condiţii de amestec bogat, şi de a promota reducerea NO (reacţiile 5.9, 5.10 şi 5.11) mai degrabă decât oxidarea H_2 (reacţia 5.8) în condiţii de amestec sărac. Reacţiile H_2O cu CO (reacţia gazului de apă) şi cu hidrocarburile (reformarea cu vapori de apă) pot contribui la conversia CO şi HC în condiţii net reducătoare, deci au o importanţă deosebită.

Conversiile NO, CO şi HC sunt influenţate şi de efectele de promotare sau de inhibare ale tuturor speciilor prezente în gazul de eşapament, nu numai de concentraţiile reactanţilor. Sub denumirea generică „hidrocarburi" sunt cuprinse mai mult de 100 de compuşi individuali, cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reactivităţi diferite. Alchenele şi aromatele sunt mai reactive decât alcanii, iar reactivitatea acestora creşte cu numărul de atomi de carbon din moleculă. De asemenea, la conversia totală pot contribui mai multe reacţii succesive. De exemplu, în conversia NO, amoniacul format prin reacţia NO cu H_2 existent (sau produs prin reacţia gazului de apă) se poate descompune într-o a doua reacţie pentru a forma N_2. S-a dovedit că un asemenea mecanism contribuie la reducerea NO pe un catalizator Pt-Ni/Al_2O_3 în condiţii reducătoare.

Deoarece reducerea NO din gazul de eşapament prezintă o impotanţă deosebită, au fost efectuate multe cercetări privind factorii care controlează disocierea NO şi cinetica detaliată a desorbţiei N_2 de pe Rh. Adsorbţia NO pe Rh depinde de temperatură, de gradul de acoperire a suprafeţei şi de faţa expusă a cristalului. Astfel, a fost observat numai NO adsorbit molecular pe Rh(331) la 25°C. Pe Rh(110) s-a obţinut chemosorbţia disociativă la acoperiri mici şi cea nedisociativă la acoperiri mari ale suprafeţei.

5.1.7. Modul de funcţionare a ansamblului

Activitatea catalitică a catalizatorului cu trei căi depinde mult de raportul A/C, care trebuie controlat foarte strict. Sistemul constă din sonde care măsoară conţinutul de oxigen al gazelor înaintea catalizatorului şi debitul de aer la intrarea în motor. Semnalele generate de aceste sonde sunt transmise la un microprocesor care controlează diferitele funcţii ale motorului, în special injecţia carburantului şi aprinderea. Senzorul este fabricat dintr-un electrolit solid ceramic, poros (ZrO_2), care posedă conductibilitate ionică ridicată la temperatura la care operează. Pe exterior, senzorul este acoperit cu electrozi de platină: un electrod este expus gazelor de combustie, celălalt aerului. Temperatura minimă necesară pentru o operare corespunzătoare este de 350°C, de aceea este de obicei încălzit în timpul pornirii la rece. Senzorul analizează combustia după ce aceasta a avut loc, fiind denumit „de feedback". Ajustarea continuă a raportului A/C se traduce prin fluctuaţii cu o frecvenţă de 0,5 Hz şi cu o amplitudine de 0,5 a raportului A/C în jurul valorii stoechioemtrice de 14,6. Convertorul catalitic este localizat pe traseul de evacuare a gazelor, înainte de toba de eşapament.

Catalizatorul cu trei căi preia oxigenul prin interacţia acestuia cu metalul nobil şi cu metalele bazice adăugate. Capacitatea diferiţilor catalizatori cu trei căi de a prelua şi de a ceda oxigen a fost determinată prin titrarea catalizatorilor cu oxigen şi calculul O_2 preluat, urmată de calculul CO_2 degajat în timpul reducerii catalizatorilor cu CO. Introducerea ceriului măreşte mult capacitatea de adsorbţia a oxigenului.

Pentru ca oxigenul stocat să contribuie la performanţa catalizatorului atunci când A/C se modifică rapid, catalizatorul trebuie să preia şi să cedeze oxigenul cu o viteză care să fie mare în comparaţie cu frecvenţa modificării raportului. Măsurătorile efectuate au arătat că viteza de oxidare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a catalizatorului (stocarea de oxigen) este mai mare decât viteza de reducere a acestuia. Cantitatea totală de oxigen ce este stocată depinde şi de volumul de catalizator din convertor, de viteza volumară a gazelor, de compoziţia catalizatorului şi de temperatura de lucru.

Procesul de încălzire a catalizatorului şi iniţiere a funcţiei catalitice este prezentat în figura 5.5. În funcţie de localizarea în sistemul de evacuare a gazelor, pot trece între 30 şi 120 s până la atingerea temperaturii de aprindere a catalizatorului (T_{50}), de aproximativ 250-300°C (domeniul I). La temperaturi mai mari, activitatea catalizatorului creşte rapid cu temperatura (domeniul II). Unii catalizatori ating un punct unde creşterea activităţii are loc cu a pantă mai mică (domeniul III). La temperaturi foarte ridicate performanţa catalizatorului creşte foarte lent cu creşterea temperaturii (domeniul IV).

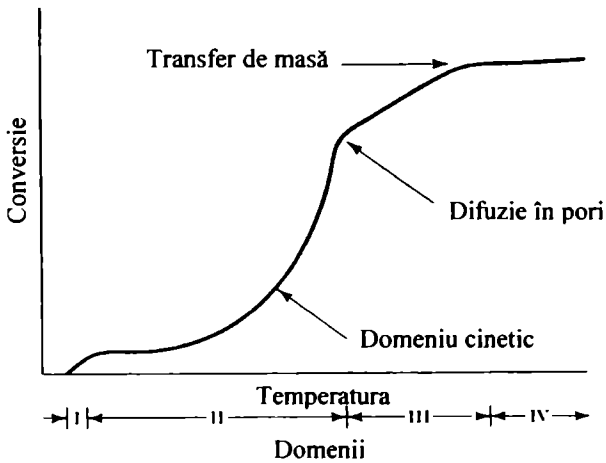


Figura 5.5. Dependenţa conversiei de temperatură.

În domeniul I (sub punctul de aprindere) nu există activitate catalitică. Acesta este domeniul în care au loc emisii majore de poluanţi, înainte ca sistemul catalitic să aibă temperatura necesară pentru catalizarea reacţiilor. În domeniul II determinante de viteză sunt reacţiile catalitice, deci domeniul este controlat cinetic. Catalizatorii foarte activi au o temperatură de aprindere scăzută şi prezintă o creştere importantă a activităţii la creşteri mici ale temperaturii. Comportarea sistemului catalitic în acest domeniu este foarte importantă pentru selectarea unor catalizatori care să permită emisii cât mai scăzute în timpul pornirii la rece. Domeniul III nu este prezent pentru toţi catalizatorii. Prezenţa lui depinde de structura poroasă şi este observat mai ales în catalizatorii uzaţi, fiind denumit domeniu de control difuzional. Domeniul IV este domeniul în care transferul de masă este determinant, reacţiile catalitice fiind atât de rapide încât factorul determinant este adsorbţia reactanţilor pe suprafaţa catalitică.

Introducerea unor standarde din ce în ce mai stricte pentru emisii a condus la dezvoltarea unor tehnologii pentru minimizarea cantităţilor de poluanţi, în special hidrocarburi, emise în timpul pornirii la rece (domeniul I). Aceste tehnologii includ plasarea convertorului în apropierea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

motorului (necesită rezistenţă termică mai ridicată), utilizarea unor combustibili alternativi, modificări ale motorului care să ducă la temperaturi mai ridicate în acest interval etc. Trei dintre aceste tehnologii sunt dezvoltate cu prioritate.

Sistemul catalitic cu încălzire electrică este realizat din metal şi este alimentat de la bateria automobilului. Sistemul ajunge de la temperatura ambiantă la 300-600°C într-un interval de 15-20 s şi are nevoie de aer suplimentar pentru oxidarea totală a HC şi CO prezente în gaze. Este plasat înaintea convertorului principal, care astfel se încălzeşte mult mai uşor datorită combustiei catalitice din sistemul încălzit electric. Principalele dezavantaje sunt complexitatea şi costul ridicat.

Sistemele de captare a hidrocarburilor se bazează pe utilizarea sitelor moleculare zeolitice, care pot reţine hidrocarburile în perioada în care sistemul catalitic este prea rece pentru a le oxida. Zeoliţii desorb hidrocarburile la 400°C, când convertorul catalitic este deja funcţional şi le poate oxida. Raportul Si/Al este un factor important, iar la valori mari zeoliţii au proprietăţile hidrofobe necesare adsorbţiei hidrocarburilor. Dezavantajul este gradul destul de redus de reţinere (50-60%), compuşii C_1-C_4 nefiind adsorbiţi eficient.

Combustia gazelor arse se realizează prin aprinderea acestora cu ajutorul unei scântei în traseul de evacuare. Datorită concentraţiilor ridicate de hidrocarburi nearse şi CO acestea se aprind, iar flacăra încălzeşte convertorul catalitic în circa 15-20 s până la temperatura de funcţionare normală. Dezavantajul este reprezentat de eventualele probleme pentru motorul automobilului, care trebuie să funcţioneze în condiţii foarte bogate în acest interval de timp.

5.1.8. Utilizarea combustibililor alternativi

Folosirea vehiculelor cu combustibili alternativi (metanol, etanol, gaz natural, gaze petroliere lichefiate etc.) a fost impusă de standardele stricte pentru emisii existente la ora actuală pe plan mondial. Ţinând cont de caracteristicile emisiilor de la aceste autovehicule, tehnologia pentru depoluarea gazelor de postcombustie de la vehiculele alimentate cu benzină poate fi utilizată cu mici modificări, pentru controlul emisiilor de la motoarele cu combustibili alternativi.

În tabelul 5.4 sunt prezentate proprietăţile de ardere ale câtorva combustibili.

Aşa cum se observă, raportul stoechiometric variază cu conţinutul energetic al combustibilului, deci compoziţia gazelor rezultate din motor va varia în funcţie de conţinutul energetic al combustibilului.

Gazul natural este utilizat drept combustibil alternativ sub două forme: comprimat şi lichefiat la temperaturi scăzute. Rezervoarele pentru stocarea gazului natural comprimat sunt mai mari decât cele necesare pentru combustibilii lichizi. Acest combustibil are proprietăţi antidetonante foarte bune, iar motoarele proiectate pentru utilizarea lui pot lucra la un raport de compresie mai mare, producând mai multă putere cu economie de combustibil. Dezavantajul major este distanţa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care poate fi parcursă cu un plin de rezervor, care este doar jumătate din cea parcursă cu un rezervor de benzină. Au fost dezvoltate sisteme duale, în care motorul poate funcţiona fie cu gaz natural, fie cu benzină.

Tabelul 5.4. Proprietăţile de ardere, comparativ cu benzina, ale câtorva combustibili.

Combustibil	Energia în raport cu benzina	Raportul stoechiometric A/C
Benzină	1,00	14,6
Motorină	0,99	14,5
Gaz natural	1,17	17,2
Propan	1,08	15,6
Etanol	0,63	9,0
Metanol	0,46	6,5
M85 (85% metanol, 15% benzină)	0,55	7,6

Metanul este principala hidrocarbură nearsă în gazele provenind de la autovehiculele alimentate cu gaz natural, datorită reactivităţii reduse. Sistemele de control al emisiilor sunt similare cu cele pentru motoarele pe benzină, dar catalizatorii conţin mai ales paladiu, care are activitatea cea mai bună pentru oxidarea metanului. Deoarece acesta nu conţine cantităţi mari de compuşi cu sulf, catalizatorii pe bază de paladiu îşi pot menţine activitatea mult mai bine decât în cazul motoarelor cu benzină.

Gazele petroliere lichefiate (LPG) pot constitui o variantă viabilă la alimetarea cu benzină, datorită faptului că există numeroase staţii de realimentare. Deşi este un combustibil lichid, LPG are o presiune de vapori foarte ridicată, de aceea rezervoarele trebuie să reziste la presiuni de aprox. 2800 kPa. Sistemele de control al emisiilor sunt similare cu cele utilizate pentru benzină.

Metanolul este un combustibil lichid produs din gaz natural, dar poate fi obţinut şi din cărbune sau din CO_2. Metanolul are proprietăţi antidetonante foarte bune, care pot fi utilizate în motoare cu rapoarte mari de compresie. Deşi are un conţinut mai scăzut de energie, metanolul are o căldură latentă de vaporizare mai mare decât a benzinei, ceea ce permite micşorarea volumului motorului. Dezavantajul este pornirea la rece a motorului, tocmai datorită vaporizării limitate la temperaturi scăzute. Adiţia de 15% benzină (combustibilul M85) este o alternativă, deoarece în acest caz benzina oferă vaporii necesari chiar şi la $-6^{o}C$. Există însă o lipsă a infrastructurii pentru alimentarea cu astfel de combustibili.

Principalele emisii de la automobilele alimentate cu metanol sunt reprezentate de metanolul nears şi de formaldehidă. Cei mai mulţi catalizatori cu trei căi distrug aceste emisii după ce este atinsă temperatura de operare normală, dar în prioada de pornire apar cantităţi mari ce trec fără să

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fie distruse. Pentru a minimiza aceste emisii, catalizatorul trebuie să fie plasat cât mai aproape de motor pentru a se încălzi cât mai repede sau trebuie să fie încălzit.

5.1.9. Dezactivarea catalizatorului cu trei căi

În mod obişnuit, catalizatorii de postcombustie sunt activi pe întreaga durată de viaţă a vehicolului şi funcţionează încă bine atunci când acesta este casat. Totuşi, activitatea scade în timp, iar dezactivarea este datorată efectelor termice şi otrăvirii cu contaminanţi cum sunt fosforul, plumbul, sulful, zincul, bariul şi calciul. Ultimii trei, proveniţi din uleiurile lubrifiante, sunt mai puţin nocivi de cât ceilalţi contaminanţi, dar formează fosfaţi care blochează fizic accesul reactanţilor la centrii activi de pe suprafaţă..

Dezactivarea termică. Catalizatorii cu trei căi sunt proiectaţi pentru a suporta operarea ocazională la temperaturi ridicate. Totuşi, expunerea prelungită şi repetată la temperaturi peste 1000°C duce la pierderea ariei superificiale a metalului nobil (sinterizare) şi chiar la deteriorarea suportului catalizatorului.

Pentru menţinerea ariei mari a suprafeţei suportului la temperaturi ridicate, se obişnuieşte stabilizarea γ-Al_2O_3 cu oxizi ai metalelor alcaline, alcalino-pământoase sau ai pământurilor rare, care au rolul de a întârzia modificarea de fază a aluminei la α-Al_2O_3, densă şi cu o suprafaţă specifică mică.

Totuşi, funcţionarea proastă a sistemului de aprindere poate mări temperatura catalizatorului până la peste 1100°C. Dacă suportul nu este stabilizat, densificarea structurii lui conduce la fisurări puternice, cu obţinerea de zone de substrat neacoperite. Dacă temperatura depăşeşte 1200° substratul se înmoaie, iar la peste 1450°C se topeşte şi este distrus.

Expunerea catalizatorilor cu trei căi la condiţii oxidante la temperaturi înalte are ca rezultat scăderea activităţii mai ales pentru reducerea NO_x şi oxidarea CO, atribuită în general dezactivării Rh. Expunerea catalizatorilor oxidaţi la condiţii reducătoare reface o parte din activitate, dar cicluri repetate de oxidare-reducere pot distruge catalizatorul.

Scăderea activităţii se datorează parţial înglobării metalelor nobile în masa de suport la recristalizarea aluminei în forma α. Pe lângă acest proces au loc şi alte fenomene care afectează metalele nobile.

În condiţii oxidante la temperaturi ridicate Rh trece în oxid, greu de redus, şi pierde activitatea catalitică. De asemenea, rhodiul interacţionează cu suportul de γ-Al_2O_3 (aşa-numitele „interacţiuni metal-suport"), ceea ce micşorează activitatea catalitică a Rh. Pentru a elimina aceste interacţiuni, o alternativă este depunerea Rh pe un oxid suport diferit. Dacă Rh este depus pe ZrO_2 activitatea catalizatorului poate fi menţinută după tratament oxidativ la temperaturi ridicate. Metoda de fabricare este, însă, foarte complexă şi greu de folosit pe scară industrială.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un alt fenomen observat în catalizatorii Pt-Rh este îmbogăţirea cristalitelor în rhodiu. S-a presupus că această îmbogăţire în Rh are loc prin separarea acestuia sub forma oxidului de Rh, urmată de reducere la temperaturi la care difuzia în masa catalizatorului este minimă.

Dezactivarea termică severă apare în urma sinterizării cristalitelor metalice la temperatură ridicată. Dintre cele trei metale nobile, Pt are tendinţa cea mai pronunţată pentru sinterizare.

Otrăvirea cu fosfor. Atât fosforul prezent în combustibil, cât şi cel provenit din aditivii antioxidare ai uleiului de motor sunt surse potenţiale de contaminare cu fosfor a catalizatorilor cu trei căi. Nivelul fosforului în benzina fără plumb (0,02 mg/l) este foarte scăzut în comparaţie cu nivelul din uleiul de motor (~ 1,2 g/l), unde este prezent ca dialchilditiofosfat de zinc.

S-a constatat că fosforul provenit din combustibil nu este o otravă pentru catalizator, spre deosebire de fosforul provenit din ulei. Acesta dezactivează catalizatorul, efectul cel mai pronunţat fiind observat pentru reacţia de oxidare a HC.

Identitatea chimică a speciilor de fosfor care se acumulează pe catalizatorii ci trei căi nu a fost caracterizată detaliat, cu excepţia fosfatului de aluminiu şi a celui de ceriu.

Otrăvirea cu plumb. În mod normal, pentru automobilele obişnuite în benzină se adaugă tetraetilplumb sau tetrametilplumb (TEP sau TMP) pentru îmbunătăţirea cifrei octanice, deci pentru a preveni detonarea prematură la compresie. Pe lângă compuşii cu plumb, în combustibili mai sunt introduşi agenţi de curăţare, sub formă de dibromoetenă sau dicloretenă (DBE sau DCE). Aceşti compuşi se descompun în timpul procesului de ardere şi formează halogenuri de plumb volatile, îndepărtând eficient plumbul care s-ar putea depune pe părţile reci ale camerei de ardere. Cantitatea adăugată în combustibil este cea necesară pentru a reacţiona cu tot plumbul.

Pentru îmbunătăţirea arderii, la benzină se mai adaugă uneori tricrezilfosfat, iar sulful este prezent în mod normal la un nivel de aprox. 300 ppm. Astfel, în gazele de ardere pot apărea o varietate mare de compuşi cu plumb, în funcţie de compoziţia benzinei şi de temperatură.

La temperaturi sub 400°C forma predominantă a plumbului este de oxid sau oxiclorură. La 600°C predomină halogenurile gazoase (dacă nu există cantităţi mari de sulf în benzină). Asfel, se poate trage concluzia că otrăvirea cu plumb a catalizatorilor la temperaturi scăzute se datorează în mare măsură acoperirii fizice cu particule ale compuşilor cu plumb. La temperaturi mai ridicate speciile de plumb în fază de vapori pot da o otrăvire rapidă pe baza unor reacţii chimice.

În cazul în care în benzină există suficient sulf faza termodinamic stabilă de la 300 la 600°C este sulfatul de plumb solid. Ne-am putea aştepta la otrăvirea fizică a catalizatorilor şi la ineficienţa totală a agenţilor de curăţare. În realitate, însă, nu se întâmplă aşa, formarea $PbSO_4$ implicând o etapă lentă (oxidarea SO_2 la SO_3) înainte de interacţiunea cu compuşii plumbului. Totuşi, pe catalizatorii care conţin platină şi, în special, în prezenţa unor concentraţii mari de oxigen (datorită

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

injecţiei secundare de aer la sistemele cu catalizatori duali), oxidarea SO_2 la SO_3 urmată de reacţia cu PbO va fi considerabil favorizată şi, deci, otrăvirea va fi predominat fizică.

Dintre cei doi agenţi de curăţare, DBE produce dezactivarea mai rapidă a catalizatorului deoarece $PbBr_2$ este mai volatilă decât $PbCl_2$ (cu punct de topire 373°C, faţă de 501°C pentru $PbCl_2$). Datorită concentraţiilor mai mari în faza gazoasă ea ajunge mai repede la catalizator, producând dezactivări chimice ireversibile. În lipsa agenţilor de curăţare, însă, dezactivarea se produce prin depunerea fizică a particulelor solide.

În consecinţă, pentru a proteja catalizatorii faţă de dezactivarea cu plumb benzina trebuie să fie lipsită de agenţi antidetonanţi cu plumb, iar creşterea cifrei octanice să se facă prin alte metode.

Otrăvirea cu sulf. Dioxidul de sulf este prezent în gazul de eşapament în concentraţii de aprox. 20 ppm, formându-se din sulful conţinut în benzina fără plumb. Deşi oxizii sulfului sunt poluanţi, ei nu sunt îndepărtaţi din gaze, deoarece singura metodă eficientă este reducerea la sulf, care s-ar acumula în sistem. De aceea, se preferă minimizarea emisiilor de sulf prin micşorarea conţinutului de sulf al benzinei (care a scăzut de la 500 ppm în 1996 la 200 ppm în 2000 şi la 30-50 ppm în 2005). Interacţiunea dintre SO_2 şi catalizatorii de oxidare a suscitat un interes deosebit atunci când s-au introdus pentru prima dată catalizatori pentru controlul emisiilor gazelor de eşapament, datorită presupunerii că SO_2 ar putea fi oxidat catalitic la SO_3 din care s-ar putea forma H_2SO_4, extrem de coroziv. S-a constatat însă că se formează cantităţi extrem de mici de acid sulfuric. Această activitate scăzută de oxidare a SO_2 a fost atribuită utilizării Rh. În plus, conţinutul scăzut de oxigen şi concentraţiile mari de CO (agent reducător) la A/C apropiat de raportul stoechiometric suprimă oxidarea SO_2.

De asemenea, controlul raportului A/C la valorea stoechiometrică micşorează reducerea SO_2 la H_2S. Această reducere este favorizată numai la rapoarte A/C bogate, viteze volumare mici şi temperaturi ridicate în stratul de catalizator.

Prezenţa SO_2 în gazele de eşapament afectează performanţele catalizatorilor cu trei căi, datorită dezactivării componentelor active (în special paladiu), efectul fiind doar parţial reversibil la eliminarea sulfului din combustibil. De asemenea, SO_2 suprimă efectul promotorilor (de exemplu, oxidul de ceriu se transformă în sulfat), iar reacţia de reformare cu vapori de apă şi cea a gazului de apă nu mai au loc. La temperaturi ridicate şi în condiţii oxidante SO_2 reacţionează cu alumina, formând $Al_2(SO_4)_3$.

În comparaţie cu efectele plumbului şi fosforului, însă, efectele SO_2 nu sunt considerate foarte severe la concentraţiile uzuale, otrăvirea cu sulf fiind considertă parţial reversibilă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.2. Catalizatori pentru motoare cu ardere săracă

La mijlocul anilor 1980 mai multe companii de automobile au adoptat o strategie de dezvoltare a motoarelor cu ardere săracă (raport A/C = 18-21). Acestea nu sunt la fel de eficiente ca cele diesel, dar au o serie de avantaje: se realizează o mai bună economie de combustibil şi se reduc emisiile de NO_x prin micşorarea temperaturii de ardere în cilindrii motorului. Din păcate, această creştere a raportului A/C este însoţită de creşterea emisiilor de hidrocarburi datorită amestecării mai puţin eficiente dintre aer şi combustibil, iar acestea trebuie apoi oxidate într-un catalizator.

5.3. Sisteme catalitice pentru motoare diesel

Motoarele cu aprindere prin compresie (diesel) diferă de motoarele cu aprindere prin scânteie prin modul de amestecare a aerului cu combustibilul şi prin modul de aprindere a amestecului. Ele utilizează diferite presiuni, temperaturi de operare şi rapoarte A/C:

Tabel 5.5. Diferenţe de operare între motoarele cu aprindere prin comprimare şi cele cu aprindere prin scânteie

Caracteristica	Motoare cu aprindere prin comprimare	Motoare cu aprindere prin scânteie
Tipul procesului	Combustie internă	Combustie internă
Tipul combustiei	Ciclic	Ciclic
Amestecarea aerului cu combustibilul	Eterogenă	Omogenă
Tipul aprinderii	Autoaprindere	Din exterior
Presiunea de operare	30-55 bar	15-25 bar
Temperatura la comprimare	973-1173 K	673-873 K
Valoarea A/C în timpul operării	0-∞	14,1-15,1
Conţinut de oxigen în gazele evacuate	Mare	Mic

Combustibilul diesel, motorina, este o fracţiune petrolieră mai grea decât benzina, având în compoziţie 85-86% C, 13-14% H şi 0,5-0,7% S. Prin ardere, pe lângă produşii de ardere totală (CO_2, H_2O şi SO_2), se obţin compuşi de ardere incompletă. Ca parte a procesului de combustie, motorina este pulverizată în cilindrul motorului la presiune înaltă. Picăturile formate nu se amestecă complet, la nivel molecular, cu aerul aflat în exces, ceea ce conduce la o ardere incompletă. Acest mod de ardere conduce la formarea de particule carbonoase în suspensie. Pe suprafaţa acestor particule se adsorb hidrocarburi nearse, apă şi compuşi cu sulf (H_2SO_4). Cantitatea de sulf în combustibilul diesel are o influenţă pronunţată asupra cantităţii de particule ce se formează: prin ardere se formează SO_2, din care o parte (aprox. 2%) este oxidat la SO_3; acesta se combină cu apa, formând acid care rămâne adsorbit pe particulele carbonoase. Compoziţia particulelor solide este: 50% funingine, 40% fracţie organică solubilă, 7% sulfaţi şi apă, 3% aditivi din uleiuri şi compuşi ai metalelor. Proprietăţile nucleului de carbon (funinginea) sunt rezultatul unei serii de transformări care îşi au originea în arderea incompletă a moleculelor de combustibil diesel datorită vitezei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

scăzute de difuzie a oxigenului în picăturile de combustibil diesel injectate în motor. Fracţia organică solubilă este reprezentată de molecule de combustibil nears sau incomplet ars, ca şi de compuşi provenind din uleiul lubrifiant.

O particularitate a motoarelor diesel este că există o relaţie invers proporţională între cantitatea de particule şi cantitatea de NO_x ce sunt emise. Acest fapt înseamnă că modificările de proiectare a motorului pentru scăderea cantităţii de particule vor duce la creşterea emisiilor de NO_x şi invers.

Emisiile de CO şi HC sunt intrinsec mai mici decât la motoarele alimentate cu benzină datorită mediului oxidant, şi pot fi micşorate şi mai mult cu ajutorul unui convertor catalitic, deoarece condiţiile sunt puternic oxidante (exces mare de aer). Totuşi, NO_x nu pot fi reduşi în aceste condiţii, iar datorită temperaturilor scăzute (100-500°C), particulele sunt dificil de oxidat în sistemul catalitic. De asemenea, oxidarea SO_2 trebuie evitată pentru micşora emisiile de particule solide.

Convertoarele catalitice pentru motoare diesel sunt catalizatori de oxidare similari cu catalizatorii cu trei căi, în care densitatea celulelor este mai mică (dimensiuni mai mari ale canalelor) pentru a nu se înfunda cu particule. Compoziţia suportului este diferită de cea a catalizatorilor cu trei căi, fiind aleşi oxizi care să minimizeze adsorbţia fracţiei organice solubile sau a SO_x. Metalele nobile utilizate sunt Pt sau Pd, alese datorită activităţii bune în reacţia de oxidare.

Dezactivarea termică acestor catalizatori este mai redusă decât a celor cu trei căi, datorită temperaturii mult mai reduse din sistem. Probleme apar doar la regenerarea necontrolată a filtrelor catalitice, atunci când arderea se produce după ce filtrul este plin de particule. Creşterea de temperatură poate să fie atât de mare încât să producă topirea substratului. Dezactivarea prin otrăvire este însă mult mai importantă. Catalizatorul diesel trebuie sa suporte o cantitate mult mai mare de sulf în timpul operării, deoarece specificaţiile combustibililor diesel permit un conţinut de sulf mai mare decât pentru benzină, deşi în ultimii ani au fost impuse limite mai scăzute: de la max. 500 ppm în 1999 la max. 350 ppm în 2000. În 2005 conţinutul de sulf va trebi să scadă la max. 50 ppm, iar până în 2008 la max. 30 ppm. În timpul îmbătrânirii catalizatorului, sulful este stocat pe catalizator sub forma speciilor sulfit, sulfat şi tiosulfat.

Pentru a micşora emisiile de particule au fost dezvoltate sisteme de filtrare monolitice din cordierit, în care jumătate din canale sunt închise la capătul de intrare, iar cealaltă jumătate la capătul de ieşire, iar gazele trebuie să treacă prin peretele canalului pentru a putea ieşi, particulele solide fiind astfel filtrate. Regenerarea filtrului se face prin arderea catalitică a particulelor, care necesită temperaturi mai ridicate rareori întâlnite în operarea tipică a motoarelor diesel. Absenţa regenerării la intervale controlate duce la acumulări masive de particule, înfundări şi creşterea căderilor de presiune. Ca rezultat, creşte temperatura gazului şi apare arderea bruscă a depunerilor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de pe filtru, căldura degajată putând duce la creşterea temperaturii peste 1600 K cu topirea filtrului. Utilizarea unei componente catalitice depusă pe filtru (de exemplu, amestecuri de halogenuri şi vanadaţi ai unor metale alcaline – K, Cs) duce la scăderea temperaturii de ardere a depozitelor prin formarea unor eutectice lichide care umectează particulele solide, îmbunătăţind mult contactul cu catalizatorul, deci şi conversia particulelor solide. Dezavantajul este faptul că faza activă fiind într-o oarecare măsură mobilă, această mobilitate poate conduce la o migrare a materialului catalitic în timpul utilizării, cu formarea unei distribuţii neomogene în filtru şi scăderea eficienţei regenerării, sau chiar la pierderea fazei active din catalizator prin evaporare. Alte sisteme de filtrare folosesc un substrat de plasă din sârmă de oţel inox, acoperită cu un strat subţire de alumină cu rol de suport pentru componentele active, metale platinice. Avantajul acestor filtre este eficienţa ridicată în condiţiile în care căderea de presiune este scăzută.

Un alt sistem ce poate fi utilizat este cel de regenerare continuă a filtrului de particule. Gazele trec mai întâi prin catalizatorul de oxidare, unde HC şi CO sunt oxidate la CO_2 şi apă, iar NO_x sunt oxidaţi la NO_2. În sistemul de filtrare NO_2 reacţionează cu particulele solide, oxidându-le în timp ce se reduce la N_2, iar reacţiile au loc la temperaturi sub 300°C, tipice pentru gazele diesel.

O metodă bună pentru îmbunătăţirea regenerării filtrului de particule este creşterea reactivităţii particulelor cu ajutorul unui catalizator organometalic introdus în combustibil (într-o concentraţie de 10-100 ppm), care să fie inclus în particulele solide formate. Printre metalele care au fost testate, manganul, cuprul, fierul şi ceriul au fost cele mai active. Arderea particulelor solide apare spontan ori de câte ori temperatura filtrului este 225-400°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Poluarea apelor

În general, se consideră că poluarea apei reprezintă o alterare a calităţilor fizice, chimice sau biologice ale apei, alterare produsă direct sau indirect de o activitate umană, în urma căreia apele devin improprii pentru folosirea normală.

Sursele care produc poluarea apelor de suprafaţă se pot grupa în:

- surse de poluare concentrate (organizate), reprezentate de apele uzate industriale, cu descărcare continuă sau intermitentă şi care au un anumit grad de epurare;
- surse de poluare neorganizate, reprezentate de precipitaţiile care spală anumite suprafeţe de teren antrenând cu ele substanţe poluante.

Din punct de vedere al persistenţei în apă, poluanţii pot fi clasificaţi astfel:

- poluanţi biodegradabili, care pot fi metabolizaţi şi neutralizaţi de fauna şi flora acvatică;
- poluanţi nebiodegradabili, care se menţin ca atare în ape şi se acumulează în timp;
- poluanţi termici.

Poluanţii biodegradabili tipici sunt cei biologici (de exemplu, dejecţiile anumalelor din crescătorii). Caracterul biodegradabil nu presupune, însă, existenţa lor în ape în cantităţi oricât de mari. Degradarea lor se face prin intermediul unor procese de oxidare, deci prin consum de oxigen. Atât timp cât concentraţia poluanţilor biodegradabili este sub un anumit prag, ei sunt uşor oxidaţi şi apa se autopurifică. Dincolo de acest prag, însă, necesarul de oxigen depăşeşte disponibilul din apă, iar lipsa de oxigen duce la dispariţia florei şi faunei acvatice.

Cantitatea de poluanţi biodegradabili se măsoară prin intermediul unei mărimi numite "consum biologic de oxigen la 5 zile" (CBO_5), această perioadă fiind necesară pentru degradarea poluanţilor. Cu cât valoarea CBO_5 pentru o apă este mai mică, cu atât aceasta este mai curată. Creşterea valorii CBO_5 arată atingerea pragului de sufocare a vegetaţiei şi faunei, concomitent cu o dezvoltare anormală a algelor monocelulare, proces numit "eutrofizare", un exemplu foarte cunoscut fiind lacul Erie din S.U.A.

Lacul are vârsta de aprox. 12 000 ani şi a fost creat de gheţari. Atunci când s-au făcut primele observaţii asupra lacului, în secolul XVIII, acesta conţinea o mare cantitate de peşte, apele erau limpezi şi puţin populate cu alge. În prezent, datorită vecinătăţii unor oraşe mari cu o populaţie de peste 15 milioane locuitori, datorită industriei şi agriculturii care deversează în apele sale o mulţime de reziduuri, lacul s-a schimbat şi a devenit atât de poluat încât sistemele biologice iniţiale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

au fost în mare măsură distruse. Primele schimbări au apărut la începutul secolului nostru, când au început să dispară speciile valoroase de peşte, până în anul 1960 acestea fiind înlocuite aproape în întregime de specii "ordinare". S-a constatat apoi înmulţirea algelor în apele lacului şi creşterea continuă a CBO_5. Atunci când apele netratate (ce conţin substanţe organice) ajung în apa unui lac, ele adaugă apei o cantitate apreciabilă de materie organică, iar lacul are nevoie de mai mult oxigen pentru a o transforma în săruri anorganice. Oxigenul pătrunde în apa lacului pe la suprafaţă şi poate ajunge în zonele mai profunde numai dacă există o bună circulaţie pe verticală. Dacă apa este puţin adâncă, aşa cum se întâmplă în bazinul vestic al lacului Erie, valurile reuşesc să amestece întreaga cantitate de apă. În zonele mai adânci, cum există în bazinul central al lacului, această circulaţie verticală este doar intermitentă. În lunile de vară cu vreme calmă bazinul central al lacului se stratifică, împiedicând circulaţia pe verticală a oxigenului. Dacă necesarul de oxigen de la fundul lacului este suficient de mare, în zona respectivă apa poate pierde cea mai mare parte sau chiar întrega cantitate a oxigenului pe care îl conţine. Peştii care îşi petrec primele stadii de viaţă pe fundul lacului pot muri dacă rezerva de oxigen scade prea mult.

Chiar dacă apele reziduale sunt tratate pentru scăderea conţinutului de substanţe organice, ele conduc la creşterea CBO_5 dacă sunt deversate în lacuri. Instalaţiile de tratare primară şi secundară a apelor reziduale transformă aprox. 90% din materia organică în azotaţi şi fosfaţi. Aceştia sunt asimilaţi de alge, care proliferează vara în apele lacului. În lunile de toamnă algele mor şi cad la fundul lacului, ducând la creşterea CBO_5.

Poluanţii nebiodegradabili sunt, în general, săruri ale metalelor grele (substanţe anorganice), insecticide, detergenţi (substanţe organice), substanţe petroliere sau radioactive. Posibilitatea diluării cu cantităţi mari de apă este nepractică, deoarece în cazul unor substanţe toxice de tipul ionilor de mercur sau de fosfor radioactiv, chiar dacă prin diluare se ajunge la concentraţii mai mici decât cele maxim admise, aceste substanţe se acumulează în organisme devenind toxice.

Un exemplu clasic de poluare de acest tip este cel al poluării apelor de suprafaţă cu detergenţi. La introducerea acestora pe piaţă, preocupările erau legate de efectele nedorite asupra pielii şi de eficienţa spălării. Problemele de poluare au apărut doar când au fost observate zone compacte de spumă pe cursurile râurilor sau când apa de la robinet făcea "guler" în pahar. Problemele au fost rezolvate parţial prin înlocuirea vechilor detergenţi, formaţi din aromate cu catene laterale ramificate (greu de degradat în mediu pe cale naturală) cu detergenţii aşa-numiţi "biodegradabili", a căror catenă laterală este liniară. Inelul benzenic însă a rămas şi, deşi molecula se poate descompune, prin oxidarea inelului benzenic rezultă fenol, care este foarte toxic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Poluarea termică constă în încălzirea anormală a cursurilor de apă şi se datorează în cea mai mare parte termocentralelor, care au nevoie de cantităţi mari de apă de răcire. Creşterea temperaturii apei cu câteva grade influenţează negativ ecosistemele prin:

- creşterea sensibilităţii organismelor la poluanţii din ape;
- creşterea mortalităţii peştilor în primele stadii de viaţă, deoarece aceştia nu posedă sisteme de autoreglare a temperaturii corpului;
- înlocuirea algelor verzi cu alge monocelulare albastre;
- scăderea concentraţiei de oxigen dizolvat în apă, deoarece solubilitatea gazelor în apă scade cu creşterea temperaturii. Pentru reproducerea peştilor este necesar un minim de 5 mg O_2/l apă, iar pentru viaţa lor un minim de 3 mg O_2/l apă.

Un tip aparte de poluare este poluarea mărilor şi oceanelor cu petrol şi cu reziduuri industriale.

Poluarea zonelor de coastă cu reziduuri industriale provine de la deversarea directă în mare a apelor reziduale de la instalaţiile industriale situate pe litoral. Un exemplu clar este cel al Mării Mediterane, care în secolul XX a devenit tot mai poluată datorită oraşelor mari de pe litoral. Atena, care are o treime din populaţia Greciei, are probleme legate de lipsa parţială a sistemului de canalizare; situaţia este similară la Napoli (Italia), unde sistemul de canalizare este mai vechi de un secol. În zona oraşului Marsilia (Franţa), apele uzate municipale şi cele reziduale industriale sunt deversate în Mediterana.

Un caz de poluare foarte grav l-a constituit accidentul din 1974 din apropierea portului Otranto (Italia), unde s-a scufundat un vas care transporta 900 buotaie (300 tone) de tetraetil- şi tetrametilplumb. Dacă buitoaiele s-ar fi scurs în mare, ar fi fost devastată o bună parte din Marea Mediterană. Pentru a evita catastrofa s-a muncit 15 luni, pentru scoaterea butoaielor de la 90 m adâncime. Costul operaţiunii s-a ridicat la 14 000 $ pentru fiecare butoi.

Poluarea cu petrol are mai multe surse:

- extracţia ţiţeiului din zona platoului continental cu ajutorul platformelor marine; poluarea apare mai ales în cazul unor accidente sau erupţii necontrolate;
- transportul ţiţeiului: circa 1% din ţiţeiul transportat de tancurile petroliere rămâne în cisterne. Acestea ar trebui să fie spălate la instalaţiile petroliere specializate din porturi, dar operaţiunea este scumpă şi durează mai multe zile. De aceea, în practică vasele realizează spălarea cu mijloacele de la bord, şi deversează ţiţeiul în mare.

Cazurile grave de poluare datorate transportului de petrol apar în cazul eşuării petrolierelor, cu efecte foarte grave asupra mediului ambiant. "Mareele negre" au efectele cele mai grave în zonele reci (Arctica), deoarece aici fracţiunile cele mai toxice (cele uşoare) nu se pot evapora, ţiţeiul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

formează un strat între gheaţă şi apă, iar degradarea lui cu ajutorul microorganismelor este foarte lentă datorită temperaturilor scăzute.

Din cauza peliculei de petrol de pe suprafaţa apei oxigenul nu poate pătrunde în apa de mare, iar flora şi fauna marină suferă datorită neoxigenării apei, ajungându-se la moartea unora dintre specii. Păsările de mare suferă cel mai mult. Penele lor se îmbibă cu hidrocarburi care dizolvă stratul protector de grăsime, iar pasărea moare de frig. În acelaşi timp, odată cu peştele vânat pasărea ingerează petrol, care este toxic.

În concluzie, poluarea apelor are efecte nocive foarte grave, în primul rând asupra florei şi faunei acvatice, dar şi asupra organismului uman. Au fost studiate şi reglementate normele pentru substanţele poluante, care stabilesc valorile maxime admise pentru utilizarea apelor în diverse scopuri. În România, acestea sunt reglementate prin Ordinul Ministerului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 1146 din 2002, prin care apele sunt împărţite în cinci categorii: la categoria I influenţa antropică este sub 10%, valorile limită pentru diverşii poluanţi crescând apoi până la categoria a V-a de 2-5 ori.

Tabel 6.1. Clasificarea apelor de suprafaţă în România

Valori limită	Unitate de măsură	Clasa de calitate				
		I	II	III	IV	V
Regimul oxigenului						
Oxigen dizolvat	mg O_2/l	7	6	5	4	<4
CBO_5	mg O_2/l	3	5	10	25	>25
CCO-Mn	mg O_2/l	5	10	20	50	>50
CCO-Cr	mg O_2/l	10	25	50	125	>125
Nutrienţi						
Amoniu (NH_4^+)	mg N/l	0,2	0,3	0,6	1,5	>1,5
Azotiţi (NO_2^-)	mg N/l	0,01	0,06	0,12	0,3	>0,3
Azotaţi (NO_3^-)	mg N/l	1	3	6	15	>15
Azot total	mg N/l	1,5	4	8	20	>20
Fosfor total	mg P/l	0,1	0,2	0,4	1	>1
Ioni generali, salinitate						
Reziduu filtrabil, uscat la 105°C	mg /l	Fond	500	1000	1300	>1300
Sodiu (Na^+)	mg /l	Fond	50	100	200	>300
Calciu (Ca^{2+})	mg /l	75	150	200	300	>300
Magneziu (Mg^{2+})	mg /l	Fond	25	50	100	>100
Fier total	mg /l	Fond	0,1	0,3	1,0	>1,0
Mangan total	mg /l	Fond	0,05	0,1	0,3	>0,3
Cloruri (Cl^-)	mg /l	Fond	100	250	300	>300

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sulfaţi (SO_4^{2-})	mg /l	80	150	250	300	>300
Metale						
Zinc (Zn^{2+})	µg/l	Fond	100	200	500	>500
Cupru (Cu^{2+})	µg/l	Fond	20	40	100	>100
Crom total (Cr^{3+} + Cr^{6+})	µg/l	Fond	50	100	250	>250
Plumb (Pb^{2+})	µg/l	Fond	5	10	25	>25
Cadmiu (Cd^{2+})	µg/l	Fond	1	2	5	>5
Mercur (Hg^{2+})	µg/l	Fond	0,1	0,2	0,5	>0,5
Nichel (Ni^{2+})	µg/l	Fond	50	100	250	>250
Arsen (As^{2+})	µg/l	Fond	5	10	25	>25
Substanţe toxice organice						
Fenoli	µg/l	Fond	1	20	50	>50
Detergenţi anionici activi	µg/l	Fond	500	750	1000	>1000
Hidrocarburi petroliere	µg/l	Fond	100	200	500	>500
PCB	µg/l	-	-	-	-	-
Lindan (g-HCH)	µg/l	0,05	0,1	0,2	0,5	>0,5
DDT	µg/l	0,001	0,01	0,02	0,05	>0,05
Atrazin	µg/l	0,02	0,1	0,2	0,5	>0,5
Triclormetan	µg/l	0,02	0,6	1,2	1,8	>1,8
Tetraclormetan	µg/l	0,02	1	2	5	>5
Tricloretan	µg/l	0,02	1	2	5	>5
Tetracloetan	µg/l	0,02	1	2	5	>5

În ţara noastră, poluarea apelor este mult mai avansată decât în majoritatea celorlalte ţări europene, datorită funcţionării defectuoase a instalaţiilor de epurare existente sau a lipsei acestor instalaţii. În prezent, aproximativ 20% din lungimea cursurilor de apă supravegheate este degradată.

Oltul este o apă aproape moartă, datorită poluanţilor de la fabrica de celuloză şi hârtie Zărneşti, Colorom Codlea, Combinatele Chimice de la Victoria şi Govora.

Râul Mureş este poluat în primul rând datorită unităţilor industriale din oraşul Târgu Mureş, care deversează ape reziduale cu compuşi ai azotului, fosfaţi, detergenţi, fenoli. Diminuarea oxigenului din apă duce la existenţa a doar câtorva tipuri de organisme, puţin pretenţioase la condiţiile de mediu. Sistemul actual de dezinfectare a Mureşului prin clorinare dă naştere la trihalometani, care sunt substanţe cancerigene.

După ce trece prin judeţele Neamţ şi Bacău, Bistriţa ajunge la vărsarea în Siret la ultima categorie de clasificare, datorită poluanţilor de la Fabrica de celuloză şi hârtie Piatra Neamţ,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

platforma chimică Săvineşti-Roznov, Fabrica de hârtie Bacău, Combinatul Petrochimic Oneşti, Combinatul Chimic Borzeşti şi alte întreprinderi.

În municipiul Bacău cantitatea de apă este insuficientă pentru populaţie, iar cea asigurată pentru consum este în permanenţă nepotabilă din punct de vedere chimic, situaţie ce nu mai poate fi corectată datorită faptului că pânza de apă freatică a fost complet afectată încă din 1986. Rapiditatea cu care este influenţată pânza de apă freatică demonstrează că solul din zonă este saturat cu poluanţi şi nu mai reprezintă o barieră pentru reţinerea lor prin filtrare. Existenţa amoniului din apa impurificată blochează clorul introdus pentru dezinfecţie, formând cloramină şi făcând ca tratamentul să fie ineficient.

În zona Bacău există şi pericolul contaminării radioactive a pânzei de apă freatică, prin infiltrarea în sol a apei de ploaie ce dizolvă parţial radiul prezent în haldele de fosfogips de la Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Bacău.

Implicaţiile se regăsesc mai ales în sănătatea copiilor din zona Bacău, a căror mortalitate infantilă a crescut, ajungând să fie cea mai mare în mediul urban. Probleme foarte grave apar datorită prezenţei în apă a ionului azotat. Acesta este relativ nevătămător în sine, dar prin acţiunea unor bacterii din flora intestinală (mai active la copii decât la adulţi) el poate fi transformat în azotit. Acesta este nociv, deoarece se combină cu hemoglobina din sânge pe care o transformă în methemoglobină şi care împiedică transportul oxigenului de catre sânge. Un sugar în corpul caruia se petrece acest fenomen se cianozează şi este în pericol de asfixie si moarte. În zona Bacău problema apare datorită producerii de îngrăşăminte cu azot la combinatul din localitate, dar există foarte multe cazuri pe plan mondial, în special în zonele de cultură a porumbului unde se folosesc cantităţi mari de îngrăşăminte cu azot.

În privinţa poluării Dunării, nu s-a reuşit menţinerea calităţii apelor care intră în ţară la Baziaş. Deşi apele Dunării intră destul de poluate în ţară, datorită faptului că râurile româneşti sunt foarte poluate calitatea apei Dunării continuă să se degradeze pe teritoriul românesc. Afectarea fluviului duce la degradarea Deltei Dunării, care are statut de zonă cu regim special de protecţie. Delta Dunării a fost inclusă în reţeaua internaţională a rezervaţiilor biosferei şi ocupă prima poziţie pe lista obiectivelor cu valoare universală de pe teritoriul României.

În ceea ce priveşte Marea Neagră, unii experţi vorbesc deja despre o criză ecologică gravă. Creşte continuu poluarea, Dunărea fiind principalul cărăuş de reziduuri. Tot mai frecvent şi pe zone tot mai întinse apare fenomenul de hipozie – scăderea concentraţiei de oxigen.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Degradarea şi poluarea solului

Solul reprezintă, la ora actuală, principalul factor de care depinde producţia de hrană a omenirii. La suprafaţa sa s-a format, pe parcursul timpului, un strat de humus care constituie, de fapt, stratul fertil al solului.

Degradarea solului constă în pierderea, mai ales prin eroziune, a stratului de humus. Poluarea solului constă mai ales în schimbarea compoziţiei sale, calitative şi cantitative, care afectează evoluţia normală a vieţuitoarelor. Ambele procese sunt extrem de grave, deoarece formarea humusului este un proces foarte lent, în timp ce distrugerea sa poate avea loc foarte rapid. Viteza de formare a humusului este estimată la 3 mm/secol.

Stratul de humus dispare dacă este antrenat de ape sau de vânt, ceea ce se întâmplă dacă nu este bine fixat în sol prin intermediul rădăcinilor plantelor sau dacă apa alunecă prea energic la suprafaţa solului. Rădăcinile plantelor de cultură sunt mult mai puţin adânci decât cele ale plantelor sălbatice şi nu protejează stratul de humus iar, pe de altă parte, scurgerea apelor este favorizată de dispariţia pădurilor.

Situaţia este aparent paradoxală: creşterea populaţiei globului impune cultivarea unor suprafeţe din ce în ce mai mari de sol, ceea ce antrenează degradarea din ce în ce mai accentuată a solului, deci o scădere a producţiei agricole.

Dincolo de efectele imediate asupra recoltelor, degradarea solului are şi alte efecte, unul fiind acela că pulberea de sol ajunge în râuri, care o transportă sub formă de mâl. Dacă în calea râului se ridică un baraj pentru construirea unei hidrocentrale, există riscul ca lacul să se colmateze cu mâl şi să scoată din uz hidrocentrala mult mai repede decât s-a prevăzut iniţial.

În trecut pădurile acopereau suprafeţe considerabile de teren. Cam de pe la sfârşitul evului mediu ponderea lor a început să scadă, pentru ca la ora actuală să asistăm la o dispariţie foarte rapidă a suprafeţelor împădurite, estimată la 11,6 milioane ha/an. Există mai multe cauze ale acestui fenomen:

- nevoia unei suprafeţe libere din ce în ce mai mari, destinate culturilor agricole şi păşunatului vitelor, acestea fiind impuse de necesarul tot mai mare de hrană pentru populaţia în creştere;
- nevoia de lemn de foc, în special pentru gospodăriile mici din zone puţin dezvoltate economic;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- nevoia de lemn ca material de construcţii, pentru fabricarea hârtiei etc. Ultimele două cauze sunt dublate de o neglijare a acţiunii de reîmpădurire, care este o operaţie scumpă şi de durată mare.

Însumarea unor asemenea cauze a făcut, de exemplu, ca Thailanda să piardă în doar 20 de ani trei sferturi din suprafaţa sa împădurită.

Dispariţia pădurilor are multe efecte negative, unele imediate, iar altele pe termen mediu sau lung. Dintre efectele imediate putem menţiona:

- în lipsa perdelelor de pădure, cantităţile de sol pe care vânturile le pot antrena pot creşte de zeci de ori;
- curgerea şuvoaielor de apă după ploile puternice, cu antrenarea stratului de sol fertil (1 m^2 de muşchi de pădure reţine, după ploaie, 1 kg de apă).

În România, mai mult de 2,5 milioane de ha teren agricol sunt erodate de ape, în unele judeţe suprafeţele fiind foarte mari: Buzău, Vrancea, Prahova.

Un alt rol al pădurilor, care dispare prin defrişare şi are efecte imediate, îl constituie reţinerea pulberilor din aer, pulberi ce au efecte negative asupra plantelor de cultură. Se estimează că 1 ha de pădure filtrează anual 18-20 milioane m^3 de aer, reţinând circa 80 t praf, pe lângă faptul că produce ~ 3300 t oxigen/an consumând ~ 4450 t CO_2.

Dintre efectele pe termen mai lung putem cita faptul că pădurile crează un sol foarte bogat în humus, ceea ce înseamnă că un teren degradat redevine fertil după reîmpădurire şi trecerea unui timp suficient de lung (din păcate, nu mai puţin de 100-200 ani).

Un alt efect deosebit de important al pădurilor constă în rolul lor de regulator al precipitaţiilor. Dispariţia masivă a pădurilor aduce după sine scăderea considerabilă a cantităţilor de precipitaţii din zona respectivă, putându-se ajunge uneori până la deşertificare. În prezent zonele deşertice se extind pe glob cu ~ 60 000 km^2/an.

România avea în 1800 ~ 8,5 milioane ha pădure, ceea ce reprezenta 35-40% din teritoriu. Această suprafaţă s-a redus până în 1974 la doar 6,5 milioane ha, adică 27% din teritoriu, iar până în 1990 încă 6,1% au fost afectate de secetă şi poluare industrială. De atunci suprafaţa s-a redus în continuare datorită tăierilor abuzive.

Pierderea stratului de humus fertil este cea mai importantă formă de degradare a solului, dar ea nu este singura. Un rol negativ în degradarea solului au modul de ocupare a acestuia, încărcarea lui cu substanţe chimice, ca şi folosirea substanţelor insecticide şi fungicide în agricultură.

Dezvoltarea industrială presupune ocuparea unor suprafeţe mari de sol, în cea mai mare parte fertile. În România, pe seama haldării sterilului din industria minieră, a cenuşilor de termocentrală şi a deşeurilor menajere se ocupă anual circa 18 000 ha, din care ~ 12 000 teren

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

arabil. La acestea se mai adaugă suprafețele scoase din circuit de exploatările în cariere. Numai în zona Rovinari au fost distruse astfel complet 15 000 ha, a căror refacere va cere 100-200 de ani după ce va începe.

Există mai multe căi pentru remedierea acestei situații, între care construirea obiectivelor economice pe terenuri improprii agriculturii, construirea orașelor pe verticală, optimizarea drumurilor și șoselelor etc.

Fertilitatea solurilor scade foarte mult dacă acestea se încarcă cu un conținut mare de săruri. Sărurile provin din apă, în zonele cu un drenaj insuficient, și se datorează următoarelor cauze:

- ridicarea nivelului apelor freatice, cel mai adesea din cauza construirii barajelor (cazul zonei fertile a Nilului din cauza barajului de Assuan);
- irigațiile practicate în regiunile aride; apa se evaporă foarte rapid, iar sărurile rămân pe sol.

Solul suferă și datorită încărcării lui cu diverse substanțe chimice, care provin din poluanții atmosferei, prin depunere. Depunerile acide determină acidifierea solului. În România, aprox. 2,2 milioane de ha teren arabil prezintă reacție acidă. Acidifierea are loc și în prejma surselor de SO_2 (de exemplu, termocentralele care ard combustibili fosili cu sulf). Suprafețele poluate direct cu SO_2 sunt estimate în România la aprox. 1 milion ha, din care aprox. 0,2 milioane ha au devenit total neproductive.

Un alt poluant al solului este petrolul, rezultat în urma unor activități neglijente de extracție, prelucrare și transport. Se estimează că în România 0,5 milioane ha teren agricol sunt parțial sau total afectate de poluarea petrolieră.

Utilizarea excesivă a pesticidelor poluează solul printr-un proces de impurificare și, indirect, de degradare. Pesticidele sunt substanțe sau amestecuri de substanțe utilizate în agricultură cu scopul de distrugere, respingere sau împiedicare a activității insectelor dăunătoare, a rozătoarelor, ciupercilor, buruienilor și oricăror alți dăunători. Răspândiea aplicării pesticidelor în agricultură s-a făcut după 1940, odată cu descoperirea DDT (diclordifeniltricloretan), un insecticid și fungicid extrem de puternic. În prezent se folosesc zeci de mii de tipuri de pesticide, grupate în patru mari categorii: produse anorganice (pe bază de arsen), produse organoclorurate (DDT, Lindan, Aldrin etc.), produse organofosforice (paration – doza letală pentru om 6 mg/kg corp), produse naturale (piretru, nicotină etc.). În multe țări unele din aceste substanțe au fost interzise datorită toxicității și persistenței îndelungate.

Pesticidele perturbă ecosistemele naturale:

- afectează lanțurile trofice, punând în pericol specii care se hrănesc cu insectele sau rozătoarele stârpite, perturbație care se amplifică apoi în lanț;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- favorizează apariţia altor dăunători care prosperă în nişa ecologică eliberată, sau ai căror duşmani naturali au fost ucişi de către pesticide;
- determină mutaţii genetice la unele specii, care devin rezistente la acţiunea pesticidelor;
- distrug solul, prin distrugerea microorganismelor, şi poluează apele.

Efectele negative sunt agravate de faptul că unele pesticide au perioade de remanenţă deosebit de mari, fiind aproape nebiodegradabile.

În România protecţia solului se poate realiza prin dezvoltarea unei agriculturi ecologice, care să nu afecteze componentele mediului şi să dea, în acelaşi timp, produse de calitate. În acest sens trebuie înlocuită treptat combaterea chimică a dăunătorilor cu cea biologică, trebuie evitată practica monoculturilor şi trebuie luate măsurile ce se impun pentru ameliorarea solurilor degradate. Toate acestea trebuie realizate în contextul mai larg al reîmpăduririlor şi optimizării modului de ocupare a terenurilor, inclusiv în ceea ce priveşte depozitarea diverselor deşeuri şi reziduuri industriale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Poluarea radioactivă

Poluarea radioactivă este o formă specială de poluare, datorită emisiei şi propagării în spaţiu a unor radiaţii capabile să producă efecte fizice, chimice şi biologice asupra organismelor vii.

Pe Pământ există un fond de radiaţii global datorat surselor de iradiere naturală, care este suportat de organismele vii datorită obişnuinţei. Sursele naturale de iradiere sunt roci naturale existente în scoarţa terestră (ce conţin uraniu, thoriu, potasiu-40) sau fluxuri de radiaţii cosmice constituite din particule elementare (protoni, electroni, neutroni) provenite din spaţiul cosmic sau din interacţiunea cu straturile superioare ale atmosferei.

Cele mai periculoase sunt radiaţiile X (Roentgen) şi γ (gamma), denumite şi radiaţii penetrante, caracterizate prin lungimi de undă mici şi frecvenţe, respectiv energii, foarte mari.

În general, radiaţiile α, β, γ apar în urma unor procese de dezintegrare radioactivă şi de fisiune nucleară, precum şi în timpul producerii unor izotopi artificiali. Dezintegrarea radioactivă este un fenomen natural de scindare a unor nuclee atomice grele şi este caracterizată de viteza cu care se desfaşoară, respectiv de timpul de înjumătăţire $T_{1/2}$. Acesta variază între limite foarte largi: de la fracţiuni de secundă pentru izotopii artificiali şi elementele transuraniene, la mii de ani pentru elementele naturale:

- elemente naturale:	- ^{232}Th	$13,4 \cdot 10^{10}$ ani
	- ^{238}U	$4,5 \cdot 10^{9}$ ani
	- ^{40}K	$1,3 \cdot 10^{9}$ ani
	- ^{14}C	5568 ani
- elemente artificiale:	- ^{239}Pu	24 000 ani
	- ^{131}I	8 zile
	- ^{137}Cs	40 s

În cazul elementelor artificiale, cu cât $T_{1/2}$ este mai mare, cu atât riscul de poluare este mai mare.

Efectul nociv al radiaţiilor depinde de tipul acestora, de energia lor şi de durata de iradiere, determinând:

- efecte pe termen scurt, după o iradiere puternică (boala de iradiere, deces);
- efecte pe termen lung, datorită acumulării unor iradieri slabe, dar care se manifestă timp îndelungat (creşte riscul de cancer etc.);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- efecte genetice, care se manifestă la urmaşii părinţilor iradiaţi.

Se consideră că poluarea radioactivă se manifestă în două moduri, şi anume:

- prin iradiere, când un individ (sau obiect) este supus acţiunii radiaţiilor emise de o sursă radioactivă;
- prin contaminare, când un individ (obiect) intră în contact cu un corp radioactiv. Această contaminare este deosebit de gravă când praful sau obiectele contaminate (fructe, legume, lapte) pătrund în organism. Anumite elemente radioactive se fixează în oase sau în organe şi emit radiaţii atât timp cât sunt prezente în organism, producând îmbolnăviri grave, ireversibile. De exemplu, ^{14}C afectează ţesutul adipos, ^{137}Cs întregul organism, dar mai ales musculatura, ^{60}Co regiunea gastro-intestinală, ^{90}Sr ţesutul osos, iar ^{131}I glanda tiroidă.

Poluarea radioactivă a apărut după primele experienţe nucleare americane. În 1953, în localitatea Troy din statul New York s-a produs o ploaie torenţială, în timpul căreia s-a observat accidental creşterea bruscă a nivelului radiaţiei mediului ambiant. S-a descoperit că ploaia era foarte radioactivă şi s-a presupus că reziduuri ale experienţelor nucleare din deşertul Nevada fuseseră purtate de vânt pe distanţe mari.

S-a descoperit apoi că în căderile radioactive există izotopul radioactiv al stronţiului, ^{90}Sr. Stronţiul circulă în mediu însoţind calciul, cu care se asemănă din punct de vedere chimic. Calciul este extras din sol de către plante, fiind astfel introdus în hrana umană. După apariţia căderilor radioactive, stronţiul 90 a însoţit inevitabil calciul în lanţul alimentar, concentrându-se împreună cu acesta în legume, lapte şi oasele oamenilor.

Radiaţiile emise de ^{90}Sr nu pot pătrunde în ţesuturile vii decât pe distanţe foarte mici. Totuşi, odată introdus în organism acest izotop se acumulează în jurul celulelor osoase, care ajung astfel în raza de acţiune a radiaţiilor, iar riscul cancerului devine mult mai mare decât cel datorat unei cantităţi similare de ^{90}Sr aflat în afara corpului.

Experienţele nucleare au arătat cât de puţine lucruri sunt cunoscute despre mediul ambiant. La începutul programului de experienţe atomice s-a crezut că reziduurile proiectate în stratosferă de explozia nucleară vor rămâne acolo ani de zile, permiţând unei mari cantităţi din radioactivitatea iniţială să se dezintegreze fără consecinţe dăunătoare. Mai târziu s-a aflat că există în stratosferă curenţi care aduc aceste reziduuri pe pământ în cel mult câteva luni şi care, în loc să le răspândească uniform pe întregul glob, le concentrează mai ales în zona temperată de nord, unde trăieşte circa 80% din populaţia globului. Contrar aşteptărilor, eschimoşii şi laponii au în organism doze mult mai mari de radioactivitate din căderi decât populaţia din zonele temperate, deşi cantitatea ajunsă pe sol în Arctica este sub 1/10 din cea înregistrată în zona temperată de nord. Cauza este lanţul biologic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

specific din această regiune unde lichenii, spre deosebire de iarbă, absorb căderile radioactive direct din aer şi nu din sol, care le poate dilua. Lichenii introduc mari doze de radioactivitate în corpul renilor şi, implicit, în corpul eschimoşilor şi laponilor, care se hrănesc cu carne de ren.

Din 1963 experienţele nucleare militare sunt interzise în atmosferă. Au mai fost însă realizate experienţe nucleare subterane (de exemplu, Franţa, în 1995-1996).

O altă sursă majoră de poluare radioactivă o constituie centralele nuclearo-electrice care, în principiu, sunt astfel construite încât să se elimine riscul "scăpărilor" radioactive, iar produsele lor de fisiune sunt depozitate pentru a împiedica contaminarea mediului ambiant. Totuşi, rezultă ape uzate cu radioactivitate scăzută, şi deşeuri solide cu diferite grade de radioactivitate.

Riscurile majore sunt legate de accidentele produse la aceste centrale nuclearo-electrice. Iată câteva exemple de accidente grave, cu urmări foarte importante pentru mediu şi pentru sănătatea locuitorilor din zonele respective:

- 1957: accidentul de la Windscale – Sellafield din nordul Angliei. Au fost eliminate în atmosferă cantităţi mari de izotopi radioactivi, mai ales ^{131}I, şi au fost înregistrate numeroase cazuri de cancer, cu forme foarte rare de manifestare;
- 1979: accidentul de la Three Miles Island, în S.U.A., care a produs scurgeri importante de substanţe radioactive şi exodul temporar al 50 000-60 000 persoane;
- 26 aprilie 1986: cel mai grav accident de acest fel înregistrat până în prezent, cel de la Cernobîl, Ucraina. A avut loc o explozie la un generator al centralei, care a distrus reactorul, iar în atmosfera au fost eliberate produse radioactive. Au fost evacuaţi 116 000 locuitori, iar emanaţiile radioactive au durat până la 13 mai 1986. Reactorul distrus a fost acoperit cu un strat format din nisip, marmură mărunţită, plumb, dolomită şi bor. După Cernobîl, măsurătorile efectuate în ţara noastră au scos în evidenţă o creştere a radioactivităţii atmosferei cu circa 6 ordine de mărime. Ponderea cea mai ridicată (75-85%) în iradierea atmosferică a avut-o ^{131}I, cu $T_{1/2}$ = 8 zile, care în circa trei luni a dispărut total din biosfera ţării noastre. ^{137}Cs şi ^{90}Sr au fost prezenţi în legume şi lapte în cantităţi foarte ridicate, scăzând mult mai lent. Se consideră că locuitorii ţării noastre au primit o doză suplimentară de iradiere aproximativ egală cu cea naturală.

În România sunt cunoscute următoarele surse de poluare radioactivă:

- obiectivele nucleare majore: centrala nulearo-electrică de la Cernavodă, CNE de la Koslodui- Bulgaria, reactorul nuclear şi de cercetare de la ICN Piteşti;
- exploatările miniere şi uzinele de prelucrare a minereurilor uranifere de la Bîrzava, Crucea şi Feldioara;
- staţiile de tratare a deşeurilor radioactive de la Măgurele şi Colibaşi;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- sursele de mare activitate din unităţi medicale, industriale (gammagrafiere şi carotaj radioactiv);
- haldele de fosfogips (ce conţine radiu care poate fi solubilizat de apa de ploaie) de la combinatele de îngrăşăminte chimice Bacău şi Năvodari.

Staţii specializate efectuează măsurători zilnice asupra nivelului de iradiere atmosferică în ţară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

- Mediul ambiant şi dezvoltarea durabilă – A. Angelescu, I. Ponoran, V. Ciubotaru, Editura ASE, 1999

- *Metode catalitice eterogene aplicate în protecţia mediului* – E. Dumitriu, V. Hulea, Editura BIT, Iaşi, 1997

- *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, IVth edition, J. Wiley & Sons, New York, 1996

- *Europe's Environment - the Dobris Assesment*, (ed. D. Stanners, P. Bourdeau), European Environment Agency, Copenhagen, 1992

- *Colecţiile revistelor:*
  - *Journal of Catalysis* (1993-2004)
  - *Catalysis Reviews – Science & Engineering* (1990-2002)
  - *Applied Catalysis A: General* (2000-2004)
  - *Applied Catalysis B: Environmental* (2000-2004)
  - *Journal of Physical Chemistry* (1990-2004)
  - *Catalysis Letters* (1997-2004)
  - *Platinum Metals Review* (1981-2004)
  - *Chemistry & Engineering News* (1992-2001)

VERIFICAT 2017

VERIFICAT 2007

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1347/2005
la Tipografia Editurii Universității din București

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA „CAROL I"

DE SPIRITU ET ANIMA

DATA RESTITUIRII		
15 NOV. 2005	13 IUN. 20[illegible]	
5 IAN. 2006	30. NOV. 20[illegible]	
6. NOV. 2006	30. NOV. 20[illegible]	
	28 IAN. 2012	
27. FEB. 2008	28 IAN. 2012	
	28 IAN. 2012	
27 MAR. 2009		
27 MAR. 2009		
10. APR. 2009		
27 MAR 2009		
10. APR. 2009		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

120.000 lei

ISBN 973575993-4

Lei 120000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro